THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Christian BORDÉ

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

<u>Sujet de la Thèse</u> : CONTRIBUTION A LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE DES MOLECULES. APPLICATION A LA STABILISATION EN FREQUENCE DES LASERS A GAZ CARBONIQUE ET A PROTOXYDE D'AZOTE.

Soutenue le 25 Septembre 1972 devant la Commission d'examen

MM. G. AMAT	Président
J.C. LEHMANN	Examinateurs
P. GIACOMO	Examinateurs
B. DECOMPS	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550025_0014

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée à

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Christian BORDÉ

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE DES MOLECULES. APPLICATION A LA STABILISATION EN FREQUENCE DES LASERS A GAZ CARBONIQUE ET A PROTOXYDE D'AZOTE.

Soutenue le 25 Septembre 1972 devant la Commission d'examen

MM. G. AMAT	Président
J.C. LEHMANN	Examinateurs
P. GIACOMO	Examinateurs
B. DECOMPS	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

PLAN

Pages

INTRODUCTION

I - MOTIVATION DE LA RECHERCHE EFFECTUEE 1

II - DEROULEMENT DE NOTRE TRAVAIL DE RECHERCHE 12

III - PLAN DU MEMOIRE 22

CHAPITRE I - PRESENTATION THERMODYNAMIQUE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE 26

I - INTRODUCTION 27

II - SATURATION DE L'ABSORPTION DANS LE CAS D'UNE RAIE HOMOGENE 28

1 - Cas du système à deux niveaux fermé 35

2 - Généralisation à un nombre quelconque de thermostats 43

3 - Cas du système à deux niveaux ouvert 46

4 - Cas du système réel 50

α - Couplage avec les niveaux voisins 51

β - Augmentation locale de la température de translation 53

γ - Influence de la diffusion des molécules 53

δ - Relaxation radiative 54

5 - Conclusion sur la saturation d'une raie homogène 56

III - SATURATION DE L'ABSORPTION DANS LE CAS D'UNE RAIE INHOMOGENE 58

1 - Cas d'une onde progressive unique 67

2 - Cas de deux ondes de directions opposées et de même fréquence 72

3 - Intégration des équations de transfert radiatif 78

4 - Calcul de la puissance de sortie d'un laser à gaz 80

Pages

5 - Influence de la diffusion dans l'espace des vitesses 85

6 - Forme réelle des raies d'absorption saturée 88

α) - Influence des collisions moléculaires 89

β) - Influence de la distribution spectrale et de la géométrie du rayonnement 91

γ) - Effets relativistes à l'ordre $1/c^2$ 96

IV - CONCLUSION 102

CHAPITRE II - DESCRIPTION ET EQUATIONS D'EVOLUTION DU CHAMP ELECTROMAGNETIQUE FOURNI PAR LES LASERS A GAZ 105

I - INTRODUCTION 106

II - REPRESENTATION COMPLEXE DES GRANDEURS ELECTROMAGNETIQUES 107

III - MODES PROPRES D'OSCILLATION DES CAVITES OPTIQUES 109

IV - METHODE DE SLATER APPLIQUEE AUX CAVITES LASER 112

V - UTILISATION DU VECTEUR DE POYNTING COMPLEXE 117

VI - CONCLUSION 130

CHAPITRE III - CALCUL DE LA POLARISATION MACROSCOPIQUE NON LINEAIRE POUR UN GAZ MOLECULAIRE A BASSE PRESSION 131

I - INTRODUCTION 132

II - CHOIX DU REFERENTIEL 133

III - EQUATION D'EVOLUTION DE L'OPERATEUR DENSITE 134

IV - CONSERVATION DE L'IMPULSION ET TRANSFORMATION DE L'OPERATEUR ENERGIE CINETIQUE 136

V - INTEGRATION SUR LES CONDITIONS INITIALES 138

VI - CAS DU SYSTEME A DEUX NIVEAUX 139

VII - TRAITEMENT SANS L'EFFET DE RECUL 142

VIII- CONCLUSION 155

Pages

CHAPITRE IV - ETUDE DU PHENOMENE DE "LAMB DIP" ET DE LA COMPETITION ROTATIONNELLE POUR LE LASER A GAZ CARBONIQUE A BASSE PRESSION 156

I - INTRODUCTION 157

II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL 158

III - ETUDE DE LA PUISSANCE DE SORTIE EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA CAVITE 162

IV - STABILISATION DU LASER AU CENTRE DU LAMB DIP 167

V - APPLICATION A L'ETUDE DE L'ABSORPTION DU RAYONNEMENT DU LASER A GAZ CARBONIQUE PAR LES GAZ 168

VI - CONCLUSION 183

CHAPITRE V - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE DE DIVERSES MOLECULES AU MOYEN DES LASERS A CO_2 ET N_2O. METHODES EXPERIMENTALES 185

I - INTRODUCTION 186

II - METHODES EXPERIMENTALES EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE 188

III - DESCRIPTION DU MONTAGE RETENU POUR NOS EXPERIENCES 200

IV - RESULTATS 203

V - ESSAIS PRELIMINAIRES DE STABILISATION SUR UN PIC D'ABSORPTION SATUREE 217

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 221

Pages

ANNEXE I	225
ANNEXE II	230
ANNEXE III	235
ANNEXE IV	240
ANNEXE V	244
ANNEXE VI	252
ANNEXE VII	257
BIBLIOGRAPHIE	263

INTRODUCTION

I - MOTIVATION DE LA RECHERCHE EFFECTUEE

Peu après l'apparition des premiers lasers, une fois passé l'enthousiasme des débuts, de mauvaises langues ont cru bon de dire que ceux-ci constituaient une solution sans probléme. Le laser avait simplement besoin de quelques années pour faire ses preuves. Actuellement les applications pratiques des lasers ne se comptent plus. Il serait hors de propos d'en faire la liste ici ; elles vont de l'ouverture automatique des huîtres à l'holographie.

Cette thèse constitue (outre une modeste contribution à ce domaine) un témoignage de la formidable révolution que les lasers ont apporté à deux domaines : la métrologie et la spectroscopie à haute résolution.

Alors qu'avant l'apparition des lasers à gaz la métrologie interférentielle était une technique difficile et limitée à des longueurs de quelques dizaines de centimètres, les lasers fournissent maintenant à l'utilisateur une règle graduée en longueurs d'onde facile à lire et extensible jusqu'à plusieurs centaines de mètres. On en voit la preuve dans l'apparition sur le marché d'un nombre croissant d'interféromètres à laser destinés à équiper des machines industrielles.

Il s'agit là d'une des plus belles applications des lasers à gaz car elle fait appel à toutes leurs qualités : directivité, intensité, cohérence et même à une qualité à laquelle les lasers ne pouvaient guère prétendre jusqu'à maintenant, à savoir

la stabilité absolue en fréquence. Par ceci on entend non seulement la reproductibilité de la longueur d'onde fournie, d'un laser à l'autre, qui pour les lasers commerciaux actuels ne dépasse pas 10^{-7} mais aussi la stabilité à long terme d'un même laser qui est à peine meilleure au cours de sa durée de vie. De nombreuses méthodes de stabilisation absolue ont fait l'objet de recherches pendant ces dernières années. Parmi les méthodes proposées, il en est une particulièrement prometteuse : il s'agit de l'utilisation de l'absorption saturée des molécules.

Rappelons en quels termes se pose le problème de la stabilisation des lasers à gaz.

Comme chacun sait, un laser à gaz comporte un milieu gazeux amplificateur pour lequel la courbe du gain en fonction de la fréquence est la forme de raie caractéristique d'une transition des atomes ou molécules actifs dans les conditions de pression, décharge électrique... nécessaires à l'obtention du gain. A la différence des masers la largeur de ce profil est très supérieure à la largeur des pics de résonance de la cavité optique. Ceci tient au fait que la largeur de raie d'amplification est limitée inférieurement par l'effet Doppler donnant une largeur relative $\frac{\Delta\nu_D}{\nu}$ indépendante de la fréquence alors que l'inverse du facteur de surtension des cavités $\frac{\Delta\nu_c}{\nu}$ diminue avec la fréquence.

Les modes longitudinaux de la cavité ont des fréquences proportionnelles à un nombre entier de fois $\frac{c}{2L}$ où L est la longueur optique de la cavité.

L'oscillation prend naissance à chacune de ces fréquences pour laquelle le gain est supérieur aux pertes et le premier problème auquel se sont trouvés confrontés les physiciens a

été celui de la sélection des différents modes d'oscillation possibles. Ce problème est maintenant bien résolu et l'absorption saturée est là aussi une des solutions les plus élégantes [40].

La fréquence de l'oscillation laser dépend donc essentiellement de la longueur optique de la cavité et très peu de l'écart avec le centre de la raie amplificatrice. On se trouve donc, avec un laser à gaz, dans une situation analogue à celle de la stabilisation d'un klystron. Il est nécessaire au moyen d'un asservissement de maintenir continuellement la fréquence de résonance de la cavité à une référence atomique ou moléculaire.

La première idée qui vient à l'esprit, la première mise en oeuvre, consiste à asservir la fréquence de résonance au sommet de la courbe de gain, c'est-à-dire au sommet du profil de puissance de sortie en fonction de la longueur de la cavité ; mais on peut aussi bien utiliser une cuve d'absorption ou un tube amplificateur extérieur au laser.

La qualité de la stabilisation dépend d'une part de la précision avec laquelle l'asservissement va repérer le centre de la raie, et d'autre part de la reproductibilité de la référence c'est-à-dire de l'insensibilité du sommet de la raie aux perturbations que peuvent subir les atomes : déplacement proportionnel à la pression, effet Stark. Pour un rapport signal sur bruit donné, plus la raie est fine et meilleur sera le repérage de son sommet. A cet égard on voit qu'une raie élargie par effet Doppler va limiter considérablement les performances. Pour aller plus loin il fallait supprimer l'élargissement Doppler. L'élargissement Doppler est directement lié à l'agitation thermique des atomes ou molécules. Par suite de son mouvement chaque atome

parcourt plusieurs longueurs d'onde au cours de sa durée de vie et voit une fréquence différente de celle de l'onde dans le référentiel du laboratoire. L'existence d'une distribution thermodynamique des vitesses suivant la direction du faisceau entraîne donc un élargissement. Pour supprimer cet élargissement nous avons le choix entre plusieurs méthodes :

1) - on peut essayer de restreindre le mouvement des atomes dans un domaine faible par rapport à la longueur d'onde par exemple au moyen d'un gaz tampon.

L'élargissement Doppler est alors réduit dans le rapport du libre parcours moyen à la longueur d'onde (effet Dicke) [1]. Malheureusement il semble que,pour les transitions dipolaires électriques en infrarouge et dans le visible, l'élargissement résultant des collisions soit supérieur à la réduction de l'élargissement Doppler bien qu'aucune étude quantitative n'ait encore été faite dans ce domaine à notre connaissance;

2) - partant du profil Doppler on peut utiliser un processus d'affinement de la raie comme celui qui opère par amplification dans un tube "superradiant" [2] . Ce procédé nécessite un gain élevé et est limité par la saturation de l'amplification qui entraîne un élargissement. Toutefois l'opération d'affinement peut être réitérée après atténuation comme c'est le cas dans un laser à cavité non résonnante [3] ;

3) - l'utilisation d'une molécule de masse moléculaire élevée à basse température ne mène pas très loin dans la réduction de la largeur Doppler car ces deux facteurs n'interviennent que par leur racine carrée dans l'expression de cette largeur (et sont d'ailleurs antinomiques) ;

4) - la dernière solution consiste à créer une distribution , non thermodynamique, aussi étroite que possible, des vitesses des atomes suivant une direction donnée.

La seule ressource, jusqu'à l'apparition des lasers, était d'effectuer sous forme d'un jet atomique une <u>sélection mécanique</u> des atomes de vitesse dirigée perpendiculairement au faisceau lumineux. Même en multipliant le nombre de fentes sources l'absorption reste faible, et on remplace la mesure de l'absorption par une mesure de fluorescence en vertu du fait que, dans le cas d'une absorption faible il est plus facile de détecter l'énergie restée dans le milieu que de détecter une faible variation d'intensité du faisceau excitateur. Ainsi un jet moléculaire d'iode a été utilisé en conjonction avec un laser à argon ionisé à 5145 Å [4] . Mais pour éliminer l'effet Doppler de façon satisfaisante les conditions sur la divergence du jet et sur sa perpendicularité au faisceau lumineux sont draconiennes (quelques secondes d'arc);

Les difficultés technologiques jointes au faible nombre d'atomes utilisés semblent pour l'instant condamner cette méthode, dans les domaines visible et infrarouge, au profit de la technique de saturation de l'absorption.

5) - Cette dernière technique est née avec la découverte du phénomène de "Lamb dip" [5] pour les lasers à gaz. En fait elle aurait pu être imaginée et mise en pratique, avant l'apparition des lasers, dans le domaine des hyperfréquences [6].

Elle utilise une <u>sélection optique</u>, c'est-à-dire effectuée par la lumière elle-même, des molécules de vitesse axiale donnée et permet donc de simuler un très grand nombre de jets tout

le long d'une cuve dont la longueur peut être très grande, ceci sans difficultés technologiques. Cette sélection optique repose sur le phénomène très simple de saturation dans le cas d'une raie inhomogène dont nous allons évoquer les grandes lignes et sur lequel nous reviendrons en détail.

Une onde lumineuse "plane monochromatique" est capable de détruire l'équilibre thermodynamique spécifiquement pour une classe de molécules de vitesse axiale donnée (telles que leurs fréquences de résonance, déplacées par effet Doppler, soient celles de l'onde) à condition d'être assez intense pour lutter contre les processus de relaxation qui ont tendance à rétablir l'équilibre thermodynamique.

Notons que contrairement au cas du jet, on n'élimine pas les molécules de vitesse axiale différente de celle qui est sélectionnée. On conserve donc, à côté des pics étroits créés, une distribution large des vitesses correspondant à la température du thermostat. Nous verrons comment on peut supprimer le signal correspondant.

Il existe plusieurs façons d'exploiter la méthode de saturation de l'absorption. La plus simple consiste à utiliser à côté de la première onde de sélection (dite onde de saturation) une deuxième onde (dite onde sonde) de même fréquence, mais de vecteur d'onde opposé, obtenue par exemple par réflexion de la première sur un miroir (coin de cube ou oeil de chat). Les décalages Doppler étant de signe contraire, les deux ondes ne peuvent interagir avec les mêmes molécules que si ce décalage est nul, c'est-à-dire lorsque la fréquence commune des deux ondes est égale à celle du centre de la transition. Dans ce cas les deux ondes vont interagir avec la même classe de molécules de vitesse axiale

nulle. Le coefficient d'absorption de chacune des deux ondes subira une diminution accrue pour le centre de la raie due à la saturation de l'absorption de chacune, accrue par la présence de l'autre onde. Le pic résultant au milieu de la raie d'absorption est ce que nous appellerons une raie d'absorption saturée. Cette raie n'est plus élargie par l'effet Doppler du premier ordre. Les causes d'élargissement qui subsistent seront examinées en détail dans cette thèse.

Ce que nous venons de décrire pour un gaz absorbant est évidemment tout aussi valable pour l'amplification. Or la situation d'un gaz soumis à deux ondes de directions opposées et de même fréquence se trouvait tout naturellement réalisée dans un laser. Si le gaz est à une pression assez basse pour que l'élargissement Doppler soit prédominant, on doit donc s'attendre à un creux central dans l'amplification donc dans la puissance de sortie. Ce phénomène est connu sous le nom de "Lamb dip". Prévu théoriquement par Lamb [5] le phénomène devait trouver une confirmation rapide dans le cas des lasers à gaz atomiques [7] et beaucoup plus tardive dans le cas des lasers moléculaires[8][22]. Son application à la stabilisation en fréquence des lasers à gaz a été largement mise à profit [9].

La transposition évidente en absorption du phénomène de "Lamb dip"ne devait guère tarder. La première technique utilisée a consisté à placer la cuve d'absorption dans la cavité laser elle-même à côté du tube amplificateur. Le gain résultant présente un pic correspondant à la raie d'absorption saturée et la puissance de sortie présente donc aussi un pic appelé "Lamb dip inverse".

Cette technique inaugurée en 1967 par LEE et SKOLNICK [10]

avec le laser à He Ne à 6328 Å et le néon comme gaz absorbant a été ensuite remarquablement mise à profit par J. HALL et D. BARGER [11] avec ce même laser à He Ne à 3,39 μ et le méthane comme gaz absorbant. Enfin l'iode a été utilisé de cette façon à 6328 Å par plusieurs équipes [12].

L'étape suivante a été de sortir la cuve d'absorption de la cavité du laser, celui-ci ne jouant plus que le rôle de source. Ceci n'est possible que lorsque le laser peut délivrer une puissance de sortie suffisante pour saturer l'absorption du gaz. Les avantages sont évidents : la source est indépendante du phénomène étudié, on obtient une souplesse d'utilisation que ne permettent pas les conditions de fonctionnement du laser si la cuve est dans la cavité (possibilités d'avoir un très long trajet d'absorption, d'agrandir le faisceau, de moduler...).

Dans les premières expériences de ce type le faisceau effectuait un simple aller et retour dans la cuve de gaz [13]. Nous avons mis au point [14] une méthode beaucoup plus sensible qui sera exposée dans la partie expérimentale de cette thèse et qui permet l'observation des seuls pics d'absorption saturée.

La technique de saturation de l'absorption est particulièrement intéressante dans le cas des transitions de vibration-rotation des molécules, pour lesquelles, à basse pression, la largeur des pics peut être rendue très faible par rapport à la largeur Doppler à cause de la longue durée de vie des niveaux. De plus dans le cas de telles transitions de résonance exemptes d'effet Stark la fréquence du centre de la raie est très peu sensible aux perturbations extérieures (collisions, champ électrique externe).

Pour stabiliser un laser on cherchera donc une molécule possédant une fréquence de transition dans la plage de fréquence d'émission de ce laser. De très nombreuses coïncidences de ce type sont maintenant connues. La première mise à profit a été celle entre le laser à He Ne à 3,39 μ et la composante $F_1^{(2)}$ de la raie P(7) de la bande ν_3 du méthane. Utilisant cette raie J. HALL et D. BARGER ont obtenu pour ce laser une stabilité à long terme supérieure à 10^{13} et une reproductibilité supérieure à 10^{11} [15]. Un laser à gaz stabilisé par absorption saturée n'est donc plus seulement un moyen de mesurer une longueur, les performances citées précédemment le rendent candidat au rôle d'étalon primaire de longueur.

Par ailleurs la fréquence des lasers à gaz est mesurable jusqu'à une longueur d'onde de l'ordre de 10 μ [16] (5 μ en impulsions [17] *). Ceci fait jouer un rôle privilégié aux lasers à CO_2 et N_2O sur lesquels ont porté nos efforts. Ces lasers stabilisés par absorption saturée devraient donc aussi constituer d'excellentes horloges qui, peut-être, concurrenceront les masers quant au choix de l'étalon primaire de temps et en tout cas permettront un prodigieux gain en précision dans la détermination de la vitesse de la lumière.

La possibilité de s'affranchir de l'élargissement Doppler des raies n'intéresse pas seulement le métrologiste, mais aussi le spectroscopiste, surtout depuis l'apparition de nouvelles sources, de faible largeur spectrale, intenses et à fréquence réglable (lasers à diodes semi-conductrices, sources à effet Raman

---

*Tout récemment [18] la limite supérieure des mesures de fréquences a été portée à 88 THz(3,39 μ) permettant la mesure de la fréquence du laser à HeNe stabilisé sur le pic d'absorption saturée du méthane Cette mesure nécessite quand même l'utilisation d'un laser à gaz carbonique stabilisé.

dans les semi-conducteurs, lasers à colorants). On peut s'attendre à un développement rapide de ces sources et à leur utilisation en conjonction avec la technique de saturation de l'absorption pour la future spectroscopie à très haute résolution.

Dans l'infrarouge la spectroscopie d'absorption saturée (appelée aussi spectroscopie de "Lamb dip") a jusqu'à présent été limitée aux étroits domaines de fréquence que permettent de couvrir des lasers à gaz, c'est-à-dire à la largeur des raies d'amplification. Dans certains cas on peut élargir ces possibilités en soumettant le milieu amplificateur à un champ magnétique [19] ou le gaz absorbant à un champ électrique [20] ou encore en élargissant le plus possible les raies d'amplfication par un fonctionnement du laser avec une pression de gaz élevée.

Dans la région spectrale de 1000 cm^{-1} on dispose, grâce aux lasers à CO_2 et N_2O, de plusieurs centaines de raies, de largeur approximative 3 mK et distantes les unes des autres de l'ordre de 1 cm^{-1}. Nous avons dû pour nos expériences nous contenter de ces étroites fenêtres dans le spectre, en attendant de disposer de diodes laser réglables.

La métrologie et la spectroscopie à haute résolution ont un domaine d'intersection de grande importance dans le problème de l'étalonnage des spectres.

D'ores et déjà la longueur d'onde de la raie du méthane utilisée par J. HALL et D. BARGER [11] a été comparée avec celle de la raie du Krypton à 6057 Å avec une précision de l'ordre de 10^8 et constitue donc un point de référence pour la spectroscopie infrarouge [21].

Enfin la mesure des fréquences des lasers stabilisés

par absorption saturée (en comparaison avec une horloge à césium), combinée avec la facilité de produire des battements entre deux lasers et de mesurer leur différence de fréquence devrait orienter la spectroscopie infrarouge vers une spectroscopie de fréquences et non plus de longueurs d'onde.

II - DEROULEMENT DE NOTRE TRAVAIL DE RECHERCHE

Ce travail a commencé début 1966 peu après l'apparition des premiers lasers moléculaires et en particulier l'invention du laser à gaz carbonique par C.K.N. PATEL [23]. F.LEGAY et Coll. [24] venaient de porter la puissance de ce laser à près d'un Watt.

Une "course à la puissance" s'est alors engagée, d'abord marquée par le remplacement de l'excitation HF extérieure à la cavité par une décharge électrique dans la cavité, puis par l'introduction de l'hélium dans le mélange gazeux [25], enfin par la réalisation de lasers de plus en plus gros.

Le rôle du refroidissement du gaz était encore mal connu et ne devait être dégagé que plus tard. Ainsi la puissance du laser à CO_2 était en quelques mois portée à plusieurs centaines de Watts en continu. Abandonnant la recherche de puissances toujours plus élevées nous étions préoccupés par les applications possibles en spectroscopie moléculaire d'un tel instrument. Après une tentative malheureuse d'absorption à deux photons dans les gaz, une expérience assez naïve fut tentée. Il s'agissait de focaliser le rayonnement infrarouge d'un laser à CO_2 dans une cuve de gaz absorbant ce rayonnement sans autre détecteur que l'oeil humain. Le gaz choisi était l'ammoniac qui possède une bande d'absorption forte ν_2 dans la région de 10µ. Le miracle se produisit sous forme d'une émission visible du gaz lorsque la pression de celui-ci était assez forte (quelques centimètres de mercure à plusieurs atmosphères). Une analyse spectrographique de l'émission visible devait révéler que celle-ci

était due à des radicaux NH_2 excités. Le spectre infrarouge de fluorescence indiquait de très nombreuses bandes chaudes de l'ammoniac. L'explication simple du phénomène qui s'imposait est la suivante : à forte pression l'énergie absorbée est très rapidement thermalisée en énergie cinétique des molécules, réalisant un chauffage local intense du gaz et conduisant à un cracking thermique de celui-ci. Cette explication ne devait pas être acceptée d'emblée. Une démonstration convaincante allait être fournie par des expériences en impulsions. Un laser à CO_2 peut être excité par des décharges impulsionnelles et donner des impulsions infrarouges de durée variable suivant le mélange gazeux, allant de la microseconde à quelques millisecondes, les puissances crête variant de quelques kilowatts à quelques centaines de watts. Or pour le gaz ammoniac excité par de telles impulsions, l'énergie totale de la lumière de fluorescence ne dépend pratiquement pas de l'intensité crète ni de la durée du faisceau excitateur, mais seulement de l'énergie totale fournie au delà d'un seuil. D'autre part l'émission lumineuse était accompagnée par une onde de pression se traduisant par un claquement sonore d'autant plus bref et plus intense que le faisceau excitateur était plus bref et plus intense, indiquant un chauffage d'autant plus rapide du gaz. Cette onde de pression était d'ailleurs détectable au moyen d'une céramique piézoélectrique placée dans la cuve. Malheureusement ces expériences n'ont jamais été publiées. C'est également de cette époque que date l'idée de la double irradiation du gaz ammoniac par un rayonnement infrarouge et un rayonnement ultrahertzien à la fréquence d'inversion [26].

A la suite du premier succès obtenu avec l'ammoniac

plusieurs autres gaz absorbant le rayonnement du laser à CO_2 furent essayés : l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'allène, la phosphine et l'hexafluorure de soufre. Les résultats furent identiques : chauffage local intense du gaz conduisant à sa pyrolyse [45]. Pour l'étude spectroscopique de la remarquable luminescence bleue obtenue avec l'hexafluorure de soufre nous avons été conduits à mettre au point une technique particulière d'emprisonnement d'un flux de gaz excité dans une gaine d'argon concentrique jouant le rôle de cuve [27]. Cette technique permettait d'éviter la destruction rapide de la lame d'entrée, en particulier par le fluor naissant produit. Nous avions là une méthode de production de radicaux libres à pression élevée sans intervention d'une paroi chauffante ou d'une réaction de combustion. Compte tenu du très grand nombre de molécules absorbant à pression élevée le rayonnement d'un laser à gaz carbonique il nous semble que la méthode mérite d'être exploitée pour les problèmes de cinétique chimique homogène.

Une étude quantitative des phénomènes précédents impliquait un bilan complet d'énergie et nécessitait entre autres paramètres, la connaissance précise des coefficients d'absorption des gaz étudiés. Or une telle étude s'est avérée impraticable avec les lasers à CO_2 de l'époque pour lesquels la puissance moyenne globale restait à peu près constante mais qui délivraient cette puissance à des fréquences variant de façon aléatoire dans le temps. Ces variations de fréquence étaient particulièrement critiques puisque, contrairement au cas des lasers atomiques, l'oscillation ne se contentait pas de sauter d'un mode à l'autre dans l'intervalle défini par la largeur Doppler d'une

raie mais sautait d'une raie de vibration-rotation du gaz carbonique à l'autre. Ceci résultait évidemment de la construction simpliste de ces lasers qui ne comportaient que deux miroirs dont la distance variait au gré des dilatations. Le couplage de l'énergie vers l'extérieur de la cavité était assuré par un trou dans l'un des miroirs et ce mode d'extraction de l'énergie est particulièrement néfaste à la stabilité d'un laser. A ce stade, notre effort s'est donc orienté vers la réalisation d'un laser à gaz carbonique stabilisé. Il fallait dénombrer et maîtriser les différents facteurs conditionnant la stabilité en fréquence et en puissance d'un laser moléculaire.

Un laser à gaz carbonique comportant un prisme de NaCℓ pour sélectionner une raie de vibration-rotation donnée fut construit début 1967. La cavité ne comportait aucun trou de couplage et seule la faible fraction de l'énergie, réfléchie par la lame sous incidence de Brewster fermant le tube amplificateur, était envoyée vers un spectromètre. Les pertes de la cavité étant ainsi réduites, ce laser pouvait osciller par des pressions assez faibles du milieu gazeux amplificateur. C'est cette circonstance qui devait nous permettre de mettre en évidence le phénomène de "Lamb dip" [5] pour le laser à gaz carbonique [8]. En Mars 1967, nous avions décidé d'étudier la puissance de sortie du laser en fonction du temps sans toucher aux réglages, espérant une mise en équilibre thermique. Or la dilatation de la poutre métallique portant le laser amenait un nouveau mode de la cavité dans le profil de gain toutes les vingt-cinq minutes, pendant qu'une légère dérive du débit gazeux réduisait progressivement la pression du milieu amplificateur. Après quelques heures de fonctionnement le profil

de puissance de sortie en fonction de la longueur de la cavité s'était curieusement aplati puis manifestait un léger creux central que nous avons immédiatement interprété comme un Lamb dip ; il s'agissait donc une fois de plus d'une découverte due au hasard mais qui devait se heurter à beaucoup de scepticisme. Le phénomène existait à Paris mais pas à Orsay [28]. Des arguments "semi-théoriques" circulaient à l'époque sur l'impossibilité du Lamb dip dans les lasers moléculaires. Pour étudier le phénomène il nous fallait balayer la longueur de la cavité par un moyen moins fastidieux que celui qui consistait à attendre que la poutre veuille bien se dilater. La première méthode utilisée consistait à créer une fuite d'air réglable dans un réservoir préalablement vidé et en communication avec une cuve placée dans la cavité, ce qui assurait un balayage presque linéaire en fonction du temps de la longueur optique de cette dernière. Cette méthode de balayage fut ensuite avantageusement remplacée par celle utilisant une céramique piézoélectrique sur laquelle était appliquée une tension en dents de scie. On put alors comparer des enregistrements successifs effectués avec des conditions d'excitation différentes. Cette comparaison était essentielle pour éliminer totalement l'hypothèse selon laquelle la structure de "bosses de chameau" pouvait être due à l'oscillation successive de deux modes voisins. Le critère permettant de distinguer les deux situations est le suivant : la profondeur relative du creux doit diminuer lorsque le gain du laser diminue dans le cas du Lamb dip et augmenter dans le cas de deux modes. D'autre part l'écart de fréquence entre les sommets des deux bosses doit dans ces conditions diminuer pour le Lamb dip et rester constant dans

le cas de deux modes adjacents.

L'existence du phénomène de "Lamb dip" fut confirmée par ce critère mais nous pûmes également montrer la possibilité de "faux Lamb dips" [31].

L'utilisation d'une céramique devait aussi nous permettre d'enregistrer successivement, sur une même feuille, les profils de puissance de sortie à des fréquences de transitions de vibration-rotation voisines et d'étudier ainsi, les couplages résultant de la compétition rotationnelle à basse pression. Cette étude nous a permis de bien comprendre l'effet de vernier qui se manifeste entre la série des modes de résonance et celle des transitions de vibration-rotation. Cet effet de vernier devait être redécouvert plus tard par d'autres auteurs [29]. Les effets liés à la compétition rotationnelle présentent une analogie étroite avec ceux liés à la compétition entre plusieurs modes, dans un même profil Doppler, pour un laser atomique [30] et peuvent être décrits selon les mêmes lignes.

La stabilité du laser construit permettait les études d'absorption de gaz qui avaient constitué notre motivation de départ et plusieurs études d'absorption furent effectuées sur NH_3 , CH_3Br , SF_6 . En traçant le coefficient d'absorption en fonction de la pression du gaz, pour différentes fréquences à l'intérieur de la plage de fréquences que permet de couvrir une raie d'amplification du laser à gaz carbonique, il est possible de déterminer la force de la raie d'absorption, son coefficient d'élargissement par la pression et sa distance au centre de la raie correspondante du gaz carbonique. Cette détermination s'effectue au moyen d'une simple construction graphique [31]

lorque la raie d'absorption est assez éloignée de la raie laser, elle nécessite un calcul sur ordinateur tenant compte du profil de Voigt lorsque cet éloignement est comparable aux largeurs Doppler, mais devient impossible lorsque l'absorption résulte de la contribution de plusieurs raies qui se recouvrent. Ainsi, par exemple, l'étude de l'absorption de la raie P(20) à 944 cm^{-1} du gaz carbonique par l'hexafluorure de soufre, révélait une absorption variant linéairement avec la pression, indiquant une coïncidence presque exacte des profils Doppler d'absorption et d'émission; mais le coefficient d'absorption variant très peu avec la fréquence, il s'est avéré impossible d'ajuster un profil Doppler rendant compte de cette variation. Nous avions conclu que plusieurs raies d'absorption de SF_6 devaient se situer à des distances inférieures à la largeur Doppler, résultat qui devait être confirmé plus tard par la spectroscopie d'absorption saturée.

Ces études d'absorption paraissaient fades à côté des perspectives ouvertes par l'observation du "Lamb dip" pour lequel se dessinaient deux champs d'application : d'une part les excellentes performances que l'on pourrait en tirer pour la stabilisation en fréquence du laser à gaz carbonique, d'autre part la possibilité de tirer parti de la forme du "Lamb dip" pour étudier les collisions moléculaires à basse pression.

Pour atteindre le premier de ces buts nous avons mis au point une boucle d'asservissement imposant à la fréquence du laser de rester égale à celle du sommet du "Lamb dip". Faute de pouvoir réaliser un deuxième laser, nous n'avons jamais pu étudier la reproductibilité et la stabilité du laser à gaz carbonique

ainsi stabilisé. Compte tenu de l'excellent rapport signal sur bruit et de la largeur des "Lamb dips" obtenus nous pouvons estimer que la stabilité devait être supérieure à 10^9 pour quelques secondes d'intégration. Pour aller plus loin il fallait réduire la largeur du creux en réduisant encore la pression du milieu amplificateur et en allongeant le tube amplificateur pour maintenir un gain positif. Cette voie n'a pas été explorée à l'époque et est actuellement dénuée d'intérêt.

Le deuxième objectif était plus délicat. En effet, pour tirer des données quantitatives de la forme du Lamb dip, il aurait fallu que le gaz carbonique soit dans des conditions de pression et d'environnement bien définies. Or, pour obtenir l'amplification nécessaire à l'oscillation, il est nécessaire, d'abord de soumettre le gaz à une décharge électrique dissociant le CO_2 en CO et oxygène, ensuite de lui adjoindre de l'air ou de l'azote et de l'hélium, enfin pour obtenir un gain notable il est souhaitable de créer un flux rapide du mélange gazeux. Le mélange gazeux se présente donc comme une mixture, aussi hétérogène que possible, d'espèces très différentes. Vouloir analyser une forme de raie dans ces conditions était une gageure. Nous avons néanmoins entrepris une étude quantitative de la forme du profil de sortie du laser en fonction de la pression totale moyenne dans le tube amplificateur. Une telle étude avait au moins, l'intérêt de fixer les ordres de grandeur.

Nous avons alors tenté de transposer la méthode de Lee et Skolnick à notre cas : une cuve contenant du gaz carbonique pur sous basse pression fut insérée dans la cavité à côté du tube amplificateur à forte pression. Le niveau inférieur de la

transition mise en jeu dans le gaz carbonique est très peu peuplé à température ordinaire et le moment de transition est faible (10^{-31}C.m).L'absorption reste donc faible même en chauffant le gaz et le Lamb dip inverse est noyé dans le bruit. Des essais effectués en modulant une décharge électrique à basse pression et en utilisant une détection synchrone à la fréquence de modulation furent aussi décevants quant au rapport signal sur bruit. La solution correcte à ce problème devait être trouvée plus tard par C. FREED et A. JAVAN [32]. Elle consiste à détecter l'énergie absorbée par le milieu, réémise sous forme de lumière de fluorescence vers 4μ . Le contraste est alors excellent. Nous n'avions pas pensé à cette méthode et nous avons renoncé au gaz carbonique préférant suivre la nouvelle voie que venaient d'ouvrir J. HALL et D.BARGER [11].

Il s'agissait d'utiliser une transition de résonance en quasi-coïncidence avec la raie d'émission du laser. La forte absorption permet alors d'utiliser une pression de gaz très faible (quelques microns de mercure) et d'obtenir des pics très fins. D'autre part, à basse pression, l'absorption du gaz devient très facilement saturable et la saturation peut être obtenue dans une cuve à l'extérieur de la cavité laser .

De début 1969 à fin 1970 plusieurs montages ont été expérimentés depuis la simple cuve de gaz dans la cavité laser jusqu'au montage en anneau décrit dans cette thèse permettant de limiter l'observation aux seuls pics d'absorption saturée et de très nombreuses coïncidences avec des raies d'absorption de gaz ont été trouvées pour les lasers à CO_2 et N_2O [14]. Pour la stabilisation, une technique originale de modulation de fréquence

d'un faisceau laser par effet Doppler sur un miroir vibrant fut mise au point [33]. Le problème de la stabilisation en fréquence des lasers à CO_2 et N_2O trouvait ainsi une nouvelle solution générale et très satisfaisante. De plus, la porte s'ouvrait sur une nouvelle spectroscopie à très haute résolution.

III - PLAN DU MEMOIRE

Ce travail comporte une première partie théorique consacrée à une mise au point sur le phénomène de "Lamb dip" pour les lasers moléculaires et sur la forme des raies d'absorption saturée.

La nature des phénomènes étant la même, la théorie de l'absorption saturée est en grande partie implicitement contenue dans les très nombreuses théories développées à propos du "Lamb dip" dans les lasers à gaz. Pour de nombreux points il pourra donc être question indifféremment d'absorption ou d'amplification et pour simplifier nous parlerons toujours d'absorption en ne précisant les différences que lorsqu'elles ne se ramènent pas à un simple changement de signe.

Par suite du caractère incohérent des sources classiques on ne considère généralement pas les phases en spectroscopie optique traditionnelle et on se contente de décrire les problèmes d'interaction matière-rayonnement au moyen des seules amplitudes, c'est-à-dire des populations des niveaux et du nombre de "photons" dans le faisceau lumineux. L'utilisation de probabilités de transition proportionnelles au temps permet d'écrire des équations phénoménologiques d'évolution de ces grandeurs : les équations cinétiques d'évolution des populations et l'équation de transfert radiatif. Le chapitre I sera consacré à la description des différents aspects de la saturation de l'absorption en utilisant uniquement ces équations. Nous montrerons en particulier comment ce mode de description se rattache à la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Nous irons aussi loin que possible dans l'application de ce modèle

simplifié aux calculs de la puissance de sortie d'un laser à gaz et de la forme des pics d'absorption saturée.

Les Chapitres II et III constituent une approche plus rigoureuse. L'apparition des lasers a bouleversé le langage et la façon de penser de la spectroscopie traditionnelle. Un faisceau lumineux issu d'un laser n'est plus un simple flux de "photons" mais bien plutôt une onde cohérente possédant une amplitude et une phase lentement variables dans le temps par rapport aux durées de vie des niveaux et par conséquent capable d'induire une polarisation macroscopique cohérente à fréquence optique dans un milieu matériel.

La cohérence jointe aux fortes densités spectrales d'énergie permet aux molécules d'acquérir des probabilités de transition importantes au cours de leur durée de vie. Les molécules peuvent même effectuer des oscillations entre deux niveaux à la fréquence de Rabi [39]. On peut également, lorsque deux ondes à des fréquences différentes sont appliquées au milieu, avoir des pulsations de populations à la fréquence de battement des deux ondes. L'utilisation de probabilités de transition proportionnelles au temps sera donc soumise à des conditions restrictives que la considération des phases permettra de définir.

Cette situation avait été jusque là réservée aux domaines des radiofréquences et des hyperfréquences et en particulier à celui de la résonance magnétique nucléaire. Ces domaines ont donc apporté leurs méthodes et leur langage en optique. Citons par exemple l'extension au domaine optique de phénomènes liés à la cohérence tels que les échos de photons [34], la nutation optique [35], l'inversion adiabatique [36] et la transparence induite [37].

L'interaction matière-rayonnement est décrite comme un

couplage (de type paramétrique) entre le champ électromagnétique d'une part et les nombreux oscillateurs que constituent les molécules d'autre part. Le champ électromagnétique est décrit par les équations de Maxwell dans lesquelles la polarisation du milieu matériel joue le rôle de source. Le milieu matériel est décrit par la matrice densité, représentation de l'opérateur densité dans la base des états propres considérés des molécules. Cet opérateur satisfait l'équation de Liouville-Von Neumann déduite de l'équation de Schroedinger et dans laquelle est inclus l'hamiltonien de perturbation avec le champ électromagnétique. La matrice densité permet en retour de calculer la polarisation du milieu intervenant dans les équations du champ électromagnétique. Le modèle repose donc sur un système auto-cohérent (Self-consistent) d'équations, connu sous le nom de théorie classique ou néo-classique par opposition avec une théorie purement quantique dans laquelle le champ électromagnétique serait quantifié. La quantification du champ électromagnétique en "photons" ne nous apparaît pas actuellement nécessaire puisque la théorie semi-classique rend compte de l'ensemble des phénomènes y compris l'émission spontanée et le "Lamb shift" [38].

Nous traiterons donc successivement le sous-système "rayonnement" en présence d'un gaz absorbant saturable représenté par une polarisation non linéaire et le sous-système "gaz moléculaire" soumis à un champ donné.

L'électromagnétisme des lasers à gaz fera l'objet de notre <u>chapitre II</u>. Après un retour sur la méthode de Slater décrivant les modes normaux du champ nous insisterons sur un point de vue énergétique grâce au vecteur de Poynting complexe, ce qui nous

conduira à présenter rapidement l'utilisation des schémas électriques équivalents en optique cohérente.

Dans le chapitre III la saturation de l'absorption d'un gaz moléculaire sera traitée au moyen du formalisme de la matrice densité. Nous y discuterons tout particulièrement les causes d'élargissement des pics d'absorption saturée, liées à la géométrie du faisceau lumineux, qui sont prédominantes à basse pression.

La deuxième partie de ce mémoire est une description détaillée des méthodes et des résultats expérimentaux auxquels notre recherche de la stabilisation du laser à gaz carbonique nous a conduit.

Le chapitre IV sera consacré au laser lui-même : après avoir décrit les perfectionnements technologiques que nous lui avons apportés, nous passerons à l'étude du "Lamb dip" et à celle des aspect originaux présentés par la compétition rotationnelle à basse pression.

Dans le chapitre V nous aborderons les méthodes récentes d'utilisation de l'absorption saturée dans une cuve extérieure au laser.

Enfin dans la conclusion on examinera les recherches en cours, les perspectives de la nouvelle spectroscopie et les applications potentielles des lasers stabilisés par absorption saturée.

C H A P I T R E I

PRESENTATION THERMODYNAMIQUE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE

I - INTRODUCTION

Le phénomène de "Lamb dip" et les raies d'absorption saturée peuvent, dans une première étape, être décrits au moyen des concepts simples utilisés couramment par l'opticien spectroscopiste avant l'apparition des sources cohérentes. Ces concepts sont : l'intensité lumineuse, les populations des niveaux,les coefficients A et B d'Einstein, le coefficient d'absorption, les constantes de relaxation et les facteurs d'élargissement des raies spectrales (largeur naturelle et élargissements dus à l'effet Doppler et aux collisions).

L'utilisation de ces notions va nous permettre de donner, dans ce premier chapitre, une description à caractère phénoménologique, des différents aspects de la saturation de l'absorption.

L'accent sera mis sur la façon dont cette approche relève de la simple thermodynamique des systèmes à deux niveaux grâce à l'introduction systématique de la notion de température.

Nous examinerons tout d'abord la saturation de l'absorption dans le cas d'une raie dite homogène pour des modèles de systèmes à deux niveaux de plus en plus sophistiqués. Puis nous verrons comment la saturation crée un "trou" dans la distribution des populations pour une raie inhomogène, en particulier dans le cas où l' inhomogénéité est causée par l'effet Doppler lié à l'agitation thermique des molécules d'un gaz. Enfin nous montrerons comment ce "trou" peut être exploité, pour se débarrasser de l'élargissement inhomogène des raies, en utilisant une deuxième onde.

La fin du chapitre sera consacrée, à discuter les avantages et les limitations de cette première approche.

II - SATURATION DE L'ABSORPTION DANS LE CAS D'UNE RAIE HOMOGENE

Le système physique que nous considérons est un ensemble de molécules (en fait dans la plupart des problèmes que nous discuterons il pourrait s'agir de n'importe quel autre type de centre actif : atomes, électrons ...) en contact avec un ou plusieurs thermostats et soumis à un faisceau lumineux quasi-paralléle, quasi-monochromatique, polarisé, qui n'est pas en équilibre avec le milieu. La nature des thermostats et du contact avec ceux-ci sera précisée au fur et à mesure des besoins de notre discussion. Parmi les niveaux d'énergie possibles des molécules nous considérerons deux niveaux discrets, notés a et b par ordre d'énergie décroissante ($E_a > E_b$), avec lesquels nous supposerons que le faisceau lumineux interagit sélectivement. C'est sur le sous-système constitué par l'ensemble des molécules dans ces deux niveaux que nous raisonnerons dans toute la suite.

Nous désignerons par n_a et n_b les populations (par unité de volume) et par g_a et g_b les poids statistiques de ces deux niveaux (Fig.1)

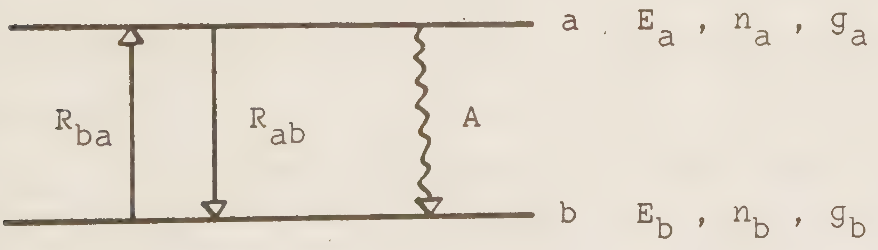


Fig.1

Le faisceau lumineux de fréquence circulaire* ω voisine de $\omega_o = (E_a-E_b)/\hbar$ induit des transitions entre les deux niveaux ;

*Nous utiliserons dans la suite la fréquence circulaire $\omega = 2\pi\nu$ de préférence à la fréquence ν. Les grandeurs définies dans l'Annexe I seront donc rapportées à l'unité de fréquence circulaire et non pas

les probabilités de transition (par unité de temps) correspondantes seront notées R_{ab} et R_{ba} et satisfont à :

$$g_a R_{ab} = g_b R_{ba} = B \rho_\omega(\hat{K}) \ f(\omega - \omega_o) \qquad \text{(I.1)}$$

où nous avons introduit un coefficient d'Einstein B symétrique :

$$g_a \ B_{ab} = g_b \ B_{ba} = B \qquad ;$$

$\rho_\omega(\hat{K})$ est la densité spectrale d'énergie du faisceau de direction $\hat{K}$ et $f(\omega - \omega_o)$ est une forme de raie résonnante pour $\omega = \omega_o$ telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega - \omega_o) \ d\omega = 1$$

Par définition la raie sera dite <u>homogène</u> si la fonction $f(\omega - \omega_o)$ est identique pour toutes les molécules des niveaux a et b .

L'équation de transfert radiatif entre le milieu et le faisceau s'écrit : (Cf Annexe I)

$$\frac{d\rho_\omega(\hat{K})}{dt} = \frac{dI_\omega(\hat{K})}{ds} = \hbar\omega \left[\left(\frac{n_a}{g_a} - \frac{n_b}{g_b} \right) B\rho_\omega(\hat{K}) f + \frac{n_a}{g_a} \frac{A}{2} f \right]^{\dagger} \qquad \text{(I.2)}$$

C'est un simple bilan d'énergie échangée évaluée en nombre de quanta $\hbar\omega$ par unités de temps, de volume, de fréquence et d'angle solide.

Dans le deuxième membre de cette équation le premier terme peut être écrit en explicitant le coefficient d'absorption :

$$\alpha(\omega) = -\left(\frac{1}{I} \frac{dI}{ds} \right)_{\text{induit}} = -\frac{\hbar\omega}{v_g} \left(\frac{n_a}{g_a} - \frac{n_b}{g_b} \right) B \ f \qquad \text{(I.3)}$$

† $\rho_\omega(\hat{K})$ et $I_\omega(\hat{K})$ sont respectivement la densité spectrale d'énergie et l'intensité spécifique par unité d'angle solide dans la direction définie par le vecteur unitaire $\hat{K}$; s et v_g sont respectivement l'abscisse dans la direction $\hat{K}$ et la vitesse de groupe de l'onde.

soit sous forme de groupements adimensionnels*:

$$ƛ \cdot \alpha = (n_{ab}ƛ^3).(\frac{c}{v_g})\ (B\ \frac{\hbar}{ƛ^3}\ f) \qquad (I.4)$$

où on a posé $\quad n_{ab} = \frac{n_b}{g_b} - \frac{n_a}{g_a} \quad$ et $\quad ƛ = \frac{c}{\omega}$

Le deuxième terme du deuxième membre de l'équation de transfert est un terme de source représentant l'émission spontanée dans le faisceau. Les coefficients d'Einstein A et B sont liés par :

$$A/B = \frac{2}{\lambda^2 v_g}\ h\omega = 2\ \frac{h}{\lambda^3} \cdot \frac{c}{v_g} \qquad (I.5)$$

où $\frac{2}{\lambda^2 v_g}$ est le nombre de modes d'ondes planes par unité de fréquence de volume et d'angle solide. . Les facteurs 2 correspondent aux deux polarisations possibles. Ce deuxième terme est souvent écrit au moyen de la fonction source :

$$\mathcal{J}_\omega = \frac{n_a/g_a}{n_b/g_b - n_a/g_a} \cdot \frac{\hbar\omega}{\lambda^2} \qquad (I.6)$$

L'équation de transfert radiatif s'écrit alors :

$$\frac{dI_\omega(\hat{K})}{ds} = \alpha\ (\omega)\left[\mathcal{J}_\omega - I_\omega(\hat{K})\right] \qquad (I.7)$$

qu'on peut encore écrire avec la densité spectrale d'énergie

$$\frac{d\rho_\omega(\hat{K})}{dt} = \frac{1}{\tau_R}\left[\rho_\omega^o - \rho_\omega\ (\hat{K})\right] \qquad (I.8)$$

---

* Le paramètre sans dimension $ƛ\alpha$ est la susceptibilité χ du milieu. Pour les transitions de type dipolaire électrique le paramètre $B\ \frac{\hbar}{ƛ^3}\ f$ s'écrit simplement $\beta(\frac{\langle r\rangle}{ƛ})^2(\omega f)$ où β est la constante de de structure fine e^2 ... et où $\langle r\rangle$ est le paramètre de développe-

où

$$\rho_\omega^o = \frac{\mathcal{J}_\omega}{v_g} \quad \text{et} \quad \tau_R^{-1} = \alpha\, v_g$$

Cette équation est bien connue des spectroscopistes et des astrophysiciens. Le deuxième membre est l'écart entre l'intensité du faisceau appliqué et celle d'un faisceau qui serait en équilibre thermodynamique avec le système à deux niveaux. On peut préciser le caractère purement thermodynamique du problème étudié en utilisant les notions de température pour le système à deux niveaux et pour le rayonnement. Ces températures (définies et calculées comme inverses des dérivées partielles des entropies par rapport aux énergies internes) satisfont à :

$$n_a/n_b = g_a/g_b \quad \exp(-\hbar\omega/kT_{ab}) \tag{I.9}$$

pour le système à deux niveaux et

$$I_\omega(\hat{K}) = \frac{\hbar\omega}{\lambda^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT_R(\hat{K})}\right) - 1} = \frac{1}{2} B_\omega(T_R)^{\dagger} \tag{I.10}$$

pour le rayonnement, où $B_\omega(T)$ est la fonction de Planck correspondant à la température T (le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que notre faisceau est polarisé).

Au moyen de (I,9) nous pouvons exprimer la fonction source :

$$\mathcal{J}_\omega(T_{ab}) = \tfrac{1}{2} B_\omega(T_{ab}) \tag{I.11}$$

et :

$$\rho_\omega^o(T_{ab}) = \frac{1}{2v_g} B_\omega(T_{ab})$$

† Dans le cas d'une onde non monochromatique la température de rayonnement $T_R(K)$ est, en général, aussi fonction de la fréquence circulaire ω.

et n_{ab} qui permet de calculer α

$$n_{ab} = \frac{N}{g_{ab} \coth \frac{\hbar\omega}{2\kappa T_{ab}} + g'_{ab}} \tag{I.12}$$

où $N = n_a + n_b$, $g_{ab} = \frac{g_a + g_b}{2}$ et $g'_{ab} = \frac{g_a - g_b}{2}$

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique l'égalité $T_R = T_{ab}$ *

entraîne bien $I_\omega(\hat{K}) = \mathcal{J}_\omega(\hat{K})$ et $\frac{dI_\omega(\hat{K})}{ds} = \frac{d\rho_\omega(\hat{K})}{dt} = 0$

Toute mesure de spectroscopie impose en fait un écart à cet équilibre thermodynamique et un échange irréversible d'énergie entre un faisceau lumineux et la matière. On sait bien qu'on ne peut pas obtenir de spectre si la source et le milieu étudié sont à la même température puisque les énergies empruntées et restituées au faisceau étant égales le faisceau ne subit aucune modification de la part du milieu (loi de Kirchhoff). En dehors de l'équilibre le flux d'énergie donné par (I.7) ou (I.8) est au premier ordre proportionnel à la force $\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_{ab}}$. Si $T_{ab} > T_R$ de l'énergie est transférée du milieu matériel vers le faisceau lumineux, c'est le cas de la spectroscopie d'émission ; si $T_{ab} < T_R$ le flux est inversé, c'est le cas de la spectroscopie d'absorption. L'entropie créée est le prix payé pour l'information obtenue. Les spectroscopistes ont donc intérêt à augmenter

---

(*) Si les populations sont inversées (milieu amplificateur) T_{ab} est négatif et il n'y a pas d'équilibre thermodynamique possible avec le rayonnement dont la température T_R est toujours positive. Les quantités $\mathcal{J}_\omega(T_{ab})$ et $\rho^0_\omega(T_{ab})$ seront négatives mais la densité d'énergie $\rho_\omega(\hat{K})$ et l'intensité $I_\omega(\hat{K})$ seront toujours positives.

le plus possible l'écart $|T_R - T_{ab}|$.

Jusqu'où peut-on aller dans cette voie ? Prenons par exemple le cas de la spectroscopie d'absorption. En spectroscopie traditionnelle on suppose généralement que le milieu matériel n'est pas perturbé par l'illumination. Le coefficient d'absorption et la fonction source sont constants quel que soit $\mathcal{I}_\omega(\hat{K})$ et l'équation (I.7) est facilement intégrable.

En fait tout système physique est perturbé par une mesure. Si le rayonnement a une température très supérieure à celle du système à deux niveaux, il tend à imposer au système matériel la température de la source avec laquelle il est en équilibre. La capacité calorifique du système à deux niveaux étant finie, ce système ne sera peu perturbé par le rayonnement que si l'énergie absorbée est très rapidement dissipée vers un thermostat de très grande capacité calorifique, sans quoi on doit s'attendre à ce que le système s'échauffe et prenne une température intermédiaire entre la source et le thermostat (cependant que le faisceau de rayonnement se "refroidit" dans sa course à travers le milieu absorbant).

L'augmentation de la température T_{ab} se traduit par une diminution de n_{ab} donc du coefficient d'absorption (et également par une augmentation de la fonction source). On dit que l'absorption est saturée par le rayonnement.

Le système à deux niveaux joue le rôle d'une paroi entre une source chaude constituée par le rayonnement et une source froide constituée par le thermostat. Pour calculer la température d'équilibre atteinte par cette paroi il nous faut donc maintenent préciser la façon dont elle est refroidie par le thermostat c'est-à-dire les

mécanismes de relaxation des populations vers l'équilibre à la température du thermostat. Ces mécanismes sont complexes et variés et de plus sont en général différents pour les deux niveaux : relaxations radiative ,par les collisions entre molécules, diffusion des molécules excitées, relaxation sur les parois.

Le problème est compliqué par l'existence des nombreux niveaux d'énergie en dehors des deux que nous avons considérés. L'échauffement du système par le rayonnement n'est pas, comme pour un chauffage classique transmis d'abord aux degrés de liberté de translation puis aux autres,mais passe d'abord par les degrés de liberté mis en jeu dans l'interaction avec le rayonnement pour être ensuite distribué aux autres,dont ceux de translation. De même qu'un matériau soumis à une source chaude et une source froide peut avoir un gradient interne de température, variable suivant le point chauffé et le point refroidi, un gaz moléculaire peut présenter différentes températures pour ses degrés de liberté internes, variables suivant le couplage des différents degrés de liberté avec la source chaude et le thermostat. Le traitement général tenant compte des conversions internes d'énergie est très complexe et nous nous contenterons de modèles simplifiés.

L'hypothèse la plus simplificatrice consiste à supposer que, à l'exception des deux niveaux considérés, tous les autres restent en équilibre thermodynamique avec un seul thermostat à température T_o . Nous supposerons de plus, dans un premier traitement que le nombre total $N = n_a+n_b$ de molécules dans les deux niveaux est constant (quel que soit $I_\omega(\hat{K})$). Nous dirons que nous avons affaire à un sytème à deux niveaux fermé,par opposition à un système ouvert que nous considérerons ensuite.

1 - <u>Cas du système à deux niveaux fermé</u>

La façon la plus simple de rendre compte des échanges d'énergie avec le thermostat consiste à introduire deux constantes tes Γ_{ab} et Γ_{ba} qui sont des probabilités de transition entre les deux niveaux par unité de temps (Fig 2)

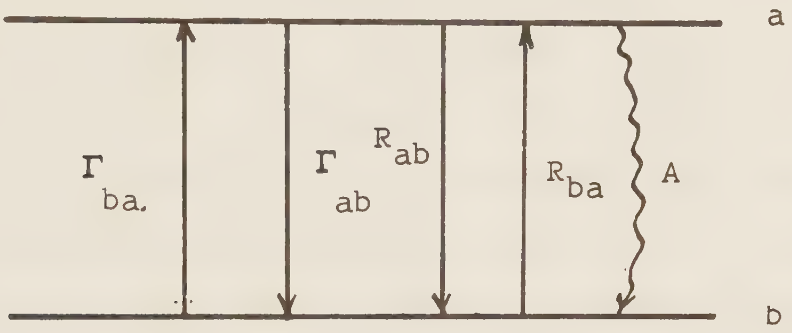


Figure 2

Les équations d'évolution des populations s'écrivent :

$$\frac{dn_a}{dt} = (\Gamma_{ba}\, n_b - \Gamma_{ab}\, n_a) + n_{ab} B \int \rho_\omega(\hat{K}) f(\omega-\omega_o) d\omega \, d\hat{K} - A \, \frac{n_a}{g_a} \int f(\omega-\omega_o) d\omega \, d\hat{K} \quad (I.13,1)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = - \frac{dn_a}{dt} \quad (I.13,2)$$

Les deux derniers termes de droite dans (I.13,1) peuvent s'écrire

$- \frac{1}{\hbar\omega} \frac{d\rho}{dt}$ où

$\frac{d\rho}{dt}$ représente le taux d'énergie échangée avec le rayonnement et est donné par l'intégrale de (I.8) sur toutes les directions toutes les fréquences et pour les deux polarisations :

$$\frac{d\rho}{dt} = \int \frac{d\rho_\omega(\hat{K})}{dt} d\omega \, d\hat{K} = \hbar\omega \, n_{ab} B \int \left[\rho^o_\omega(T_{ab}) - \rho_\omega(\hat{K})\right] f(\omega-\omega_o) d\omega \, d\hat{K}$$

Nous ne pouvons en principe décrire par les constantes Γ que la relaxation non radiative, car les échanges radiatifs avec le thermostat passent par le champ de rayonnement : il s'agit de l'émission spontanée décrite par $\rho^o_\omega(T_{ab})$ et également, pour satisfaire au principe du bilan détaillé, de l'absorption et de l'émission stimulée du rayonnement thermique ambiant inclus dans $\rho_\omega(\hat{K})$. Pour rendre compte de la relaxation radiative il faudrait donc expliciter le couplage entre le rayonnement et le thermostat. Le champ de rayonnement a, lui aussi, une capacité calorifique finie et prend localement une température intermédiaire entre celle du sytème à deux niveaux et celle du thermostat. Le traitement de cette relaxation est donc très complexe et nous ferons une hypothèse simplificatrice cohérente avec celle déjà faite pour les niveaux moléculaires distincts des deux niveaux considérés, c'est-à-dire que nous supposerons que le rayonnement ambiant reste à la température T_o du thermostat. A cette condition on pourra inclure la relaxation radiative dans les constantes Γ . L'intégrale précédente n'est donc plus étendue qu'au faisceau quasi-parallèle quasi-monochromatique considéré.

A l'équilibre thermodynamique avec le thermostat :

$T_o = T_R = T_{ab}$ entraîne $\rho_\omega(\hat{K})=\rho^o_\omega(T_o)$ et

$\Gamma_{ba}(n_b)_o - \Gamma_{ab}(n_a)_o = 0$ entraîne bien :

$\Gamma_{ab}/\Gamma_{ba} = g_b/g_a \exp \hbar\omega/kT_o$ (principe du bilan détaillé)

A partir des équations (I,13) nous pouvons préciser la relaxation des différentes variables qui caractérisent le système à deux niveaux : $n = n_a - n_b$, n_{ab} et l'énergie moléculaire $W = \frac{\hbar\omega}{2} n$

(le zéro d'énergie est arbitrairement fixé au milieu des deux niveaux). Il suffit d'utiliser les relations :

$$\Gamma_{ba}\, n_b - \Gamma_{ab}\, n_a = \frac{\Gamma_{ba}-\Gamma_{ab}}{2} N - \frac{\Gamma_{ba}+\Gamma_{ab}}{2} n \qquad \text{(I.14)}$$

$$n_{ab} = -\frac{g_{ab}}{g_a g_b} n + \frac{g'_{ab}}{g_a g_b} N \qquad \text{(I.15)}$$

$$W_o = \frac{\hbar\omega}{2} n_o = \frac{\hbar\omega}{2} N \frac{\Gamma_{ba}-\Gamma_{ab}}{\Gamma_{ba}+\Gamma_{ab}}$$

on obtient :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{T_1}(n_o - n) - 2\frac{1}{\hbar\omega}\frac{d\rho}{dt} \qquad \text{(I.16,1)}$$

$$\frac{dn_{ab}}{dt} = \frac{1}{T_1}\left[(n_{ab})_o - n_{ab}\right] + 2\frac{g_{ab}}{g_a g_b}\frac{1}{\hbar\omega}\frac{d\rho}{dt} \qquad \text{(I.16,2)}$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{T_1}(W_o - W) - \frac{d\rho}{dt} \qquad \text{(I.16,3)}$$

Dans ces équations $T_1 = \dfrac{1}{\Gamma_{ab}+\Gamma_{ba}}$ joue le rôle de temps de relaxation de chacune de ces grandeurs vers sa valeur à l'équilibre thermodynamique avec le thermostat.

Dans (I.16,1) le deuxième terme de droite exprime que pour chaque quantum d'énergie absorbé ou émis la différence des populations varie de deux unités. En empruntant le langage de la physique des semi-conducteurs, on peut dire que chaque quantum $\hbar\omega$ échangé, crée par rapport à l'équilibre thermodynamique avec le rayonnement, un "trou" (de molécule) dans le niveau de départ et une molécule dans le niveau d'arrivée.

L'équation (I.16,3) exprime simplement la conservation de l'énergie.Nous avons là une description particulièrement simple des échanges d'énergie irréversibles entre le système à deux niveaux et le thermostat au moyen du seul temps de relaxation T_1 . Au premier ordre le flux d'énergie $\frac{dU_o}{dt} = \frac{1}{T_1}(W - W_o)$ est bien proportionnel à la force $\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{ab}}$ conformément aux principes généraux de la thermodynamique des phénomènes irréversibles ; en fait nous avons une loi plus générale valable loin de l'équilibre avec :

$$W = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 - g_b/g_a \exp \frac{\hbar\omega}{kT_{ab}}}{1 + g_b/g_a \exp \frac{\hbar\omega}{kT_{ab}}} \tag{I.18}$$

Les échanges d'énergie du système à deux niveaux avec le rayonnement et le thermostat sont schématisés sur la figure 3

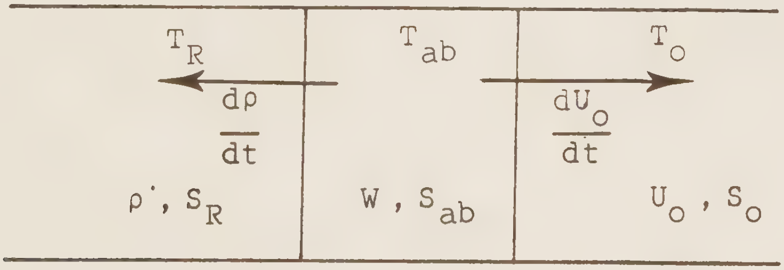


Figure 3

Si nous désignons par S_R , S_{ab} et S_o les entropies respectives du rayonnement, du système à deux niveaux et du thermostat rapportées à l'unité de volume, la création d'entropie par unité de temps et de volume s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_R}{dt} + \frac{dS_{ab}}{dt} + \frac{dS_o}{dt} = \frac{1}{T_R}\frac{d\rho}{dt} + \frac{1}{T_{ab}}\frac{dW}{dt} + \frac{1}{T_o}\frac{dU_o}{dt}$$

soit $\frac{dS}{dt} = \frac{d\rho}{dt}\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_{ab}}\right) + \frac{dU_o}{dt}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{ab}}\right)$ (I.19)

Au premier ordre $\frac{dS}{dt}$ s'écrit bien sous forme d'une fonction quadratique des forces :

$$\frac{dS}{dt} = L_1\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_{ab}}\right)^2 + L_2\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{ab}}\right)^2 , \qquad (I.20)$$

ceci en accord avec le deuxième principe de la thermodynamique.

Si les températures T_o et T_R sont fixées le système à deux niveaux se trouve dans un état stationnaire caractérisé par

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{d\rho}{dt} + \frac{dU_o}{dt} = 0 \qquad (I.21)$$

Cette relation permet de calculer la température T_{ab} intermédiaire entre T_o et T_R atteinte par le système à deux niveaux. Il est facile de vérifier le principe de production minimale d'entropie [41] dans notre cas précis. La température T_{ab} est telle que la production d'entropie au premier ordre donnée par (I.20) soit minimale :

$$\delta\left(\frac{dS}{dt}\right) = -2\left[L_1\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_{ab}}\right) + L_2\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{ab}}\right)\right]\delta\left(\frac{1}{T_{ab}}\right)$$

L'expression entre crochets est nulle d'après (I.21).

Pour calculer le coefficient d'absorption α du faisceau dans cet état stationnaire nous pourrons utiliser (I.16,2) et (I.3) avec $\frac{dn_{ab}}{dt} = 0$.

On trouve pour n_{ab} et α :

$$\alpha/\alpha_o = n_{ab}/(n_{ab})_o = \frac{1}{1+2T_1 \frac{g_{ab}}{g_a g_b} B \int \left[\rho_\omega(\hat{K}) - \rho^o_\omega(T_{ab})\right] f(\omega - \omega_o)\, d\omega\, d\hat{K}} \qquad (I.22)$$

où $(n_{ab})_o = N\, T_1 \left[\frac{\Gamma_{ab}}{g_b} - \frac{\Gamma_{ba}}{g_a}\right]$

et $\alpha_o = \frac{\hbar\omega}{v_g} (n_{ab})_o \;B\; f(\omega - \omega_o)$ sont les valeurs de n_{ab} et α pour l'équilibre thermodynamique. Pour une onde quasi-monochromatique, quasi-parallèle, nous écrirons : $\rho_\omega(\hat{K}) = \rho\, \delta(\hat{K}'-\hat{K})\, \delta(\omega'-\omega)$ où les δ représentent des distributions de Dirac.

En négligeant $\rho^o_\omega(T_{ab})$ on retrouve l'expression classique pour la saturation de l'absorption d'une raie homogène :

$$\alpha/\alpha_o = \frac{1}{1+2T_1 \frac{g_{ab}}{g_a g_b} B\, \rho\, f(\omega - \omega_o)} \qquad (I.23)$$

qu'on écrit généralement :

$$\alpha/\alpha_o = \frac{1}{1+S(\omega)} = \frac{1}{1+\rho/\rho_S} \qquad (I.24)$$

où $S(\omega)$ est appelé paramètre de saturation et où

$\rho_S = \left[2T_1 \frac{g_{ab}}{g_a g_b} B\, f(\omega - \omega_o)\right]^{-1}$ est la densité d'énergie nécessaire pour réduire $\alpha(\omega)$ par un facteur 2 . L'action du rayonnement incident est donc de réduire n_{ab} et α proportionnellement à $1+S$; on dit qu'il y a saturation de l'absorption par le rayonnement. A la limite où ρ augmente indéfiniment le coefficient d'absorption tend vers zéro. L'approximation de la spectroscopie linéaire classique n'est donc valable que lorsque $S \ll 1$.

Une autre conséquence de la saturation est l'élargissement de la raie d'absorption. En effet lorsque $S = 0$ la demi-largeur de raie est définie par :

$$\alpha_o\left(\frac{\Delta\omega}{2}\right) = \frac{1}{2}\,\alpha_o(0)$$

Si S est différent de zéro la demi-largeur $\frac{\Delta\omega_S}{2}$ sera définie par :

$$\alpha\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right) = \frac{1}{2}\,\alpha(0) = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha_o(0)}{1+S(0)} = \frac{\alpha_o\left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)}{1+S(0)}$$

or $$\alpha\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right) = \frac{\alpha_o\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right)}{1+S\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right)}$$

d'où $$\frac{\alpha_o\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right)}{\alpha_o\left(\frac{\Delta\omega}{2}\right)} = \frac{1+S\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right)}{1+S(0)} < 1 \quad \text{car} \quad S\left(\frac{\Delta\omega_S}{2}\right) < S(0)$$

Ceci entraîne $\Delta\omega < \Delta\omega_S$

Considérons par exemple le cas où $f(\omega-\omega_o)$ est la forme de Lorentz :

$$f(\omega-\omega_o) = \frac{T_2/\pi}{1+T_2^2(\omega-\omega_o)^2}$$

dont la demi-largeur est $T_2^{-1} = \frac{\Delta\omega}{2}$

L'expression (I.23) s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_o(0)}{1+T_2^2(\omega-\omega_o)^2+\frac{2}{\pi}T_1T_2\,\frac{g_{ab}}{g_a g_b}\,B\rho} \qquad \text{(I.25)}$$

on écrira

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_o(0)}{[1+S(0)]\left[1+\frac{T_2^2}{1+S(0)}(\omega-\omega_o)^2\right]} = \frac{\alpha(0)}{1+T_2'^2(\omega-\omega_o)^2} \qquad \text{(I.26)}$$

On retrouve une forme de Lorentz élargie de demi-largeur :

$$T_2'^{-1} = \frac{\Delta\omega_S}{2} = \frac{\Delta\omega}{2} \sqrt{1+S(0)} \qquad (I.27)$$

Cet élargissement résulte simplement de la multiplication de la fonction résonnante $f(\omega-\omega_o)$ par une fonction antirésonnante $[1+S(\omega)]^{-1}$. Les fonctions intervenant au numérateur et au dénominateur ayant la même largeur, aucun renversement (creux dans la raie) ne peut avoir lieu, contrairement à ce que nous verrons pour une raie inhomogène.

Les phénomènes de réduction de l'absorption et d'élargissement des raies sous l'influence du rayonnement sont apparus et ont été étudiés dès 1946-1948 dans le domaine des microondes où les densités spectrales d'énergie réalisables sont importantes et en particulier dans les domaines où les temps de relaxation T_1 sont longs : résonance magnétique dans les solides [42] et absorption dipolaire électrique dans les gaz à basse pression [43]. Dans les domaines optique et infrarouge, avant l'apparition des lasers, la saturation de l'absorption n'était utilisée que pour créer une légère modification des populations en pompage optique et pour certaines études de relaxation, ceci au moyen de sources incohérentes. C'est l'apparition des lasers qui a réellement rendu ces notions importantes dans le domaine optique. Auparavant on s'intéressait surtout à la modification de l'émission spontanée à partir du niveau supérieur. Cette émission spontanée intervient également dans l'équation de transfert radiatif (I,7) et il est facile de l'évaluer à partir des résultats précédents sur n_{ab} en utilisant la relation :

$$n_a/g_a = \frac{N}{2g_{ab}} \left(1-g_b \frac{n_{ab}}{N}\right) \qquad (I.28)$$

2 - Généralisation à un nombre quelconque de thermostats

Sur la figure 3 nous voyons que le rayonnement et le thermostat jouent des rôles comparables. En l'absence de rayonnement le système prend la température du thermostat et en l'absence de thermostat le système prendrait la température du rayonnement. Cette symétrie n'étant pas respectée par la formulation qui précède nous allons la restaurer. Observons d'abord que le deuxième terme de droite de (I.13) peut être écrit sous la forme :

$$\Gamma'_{ba}\, n_b - \Gamma'_{ab}\, n_a$$

où $\Gamma'_{ba} = \frac{1}{g_b} B \int \rho_\omega(\hat{K})\, f(\omega-\omega_o)\, d\omega\, d\hat{K}$

et $\Gamma'_{ab} = \frac{1}{g_a} B \int \rho_\omega(\hat{K})\, f(\omega-\omega_o)\, d\omega\, d\hat{K} + \frac{A}{g_a} \int f(\omega-\omega_o)\, d\omega\, d\hat{K}$

avec $\Gamma'_{ab}/\Gamma'_{ba} = g_b/g_a \cdot \exp \hbar\omega/kT_R$ †

Le traitement des échanges du système avec le rayonnement peut donc être calqué sur celui des échanges avec un thermostat de température T_R . En particulier $\frac{d\rho}{dt}$ dans l'équation (I.16) peut être écrit :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{T'_1} (W - W_R)$$

où $T'^{-1}_1 = \Gamma'_{ab} + \Gamma'_{ba}$ et où $W_R = \frac{\hbar\omega}{2} \cdot N \frac{\Gamma'_{ba} - \Gamma'_{ab}}{\Gamma'_{ba} + \Gamma'_{ab}}$

---

† Ceci implique l'existence d'une température de rayonnement unique, ce qui n'est le cas que pour un faisceau "monochromatique parallèle" ou pour un faisceau en équilibre avec lui-même. Dans le cas général on aura autant de températures de rayonnement que de tels faisceaux.

Dans le cas d'un nombre quelconque de thermostats ou de faisceaux à des températures $T^{(i)}$ nous pouvons de même définir des temps de relaxation de l'énergie moléculaire $T_1^{(i)}$ et des énergies d'équilibre $W^{(i)}$. La relation (I.13) se généralise sous la forme :

$$\frac{dW}{dt} = \sum_i \frac{1}{T_1^{(i)}} (W^{(i)} - W) \qquad \text{(I.29)}$$

Pour l'état stationnaire $\frac{dW}{dt} = 0$ et

$$W = \frac{\sum_i W^{(i)} / T_1^{(i)}}{\sum_i 1/T_1^{(i)}} \qquad \text{(I.30)}$$

En divisant par $\frac{\hbar\omega}{2}$ nous obtenons la même équation pour $n = n_a - n_b$ et en utilisant (I.15) on trouve la formule générale pour n_{ab} :

$$n_{ab} = \frac{\sum_i (n_{ab})^{(i)} / T_1^{(i)}}{\sum_i 1/T_1^{(i)}} \qquad \text{(I.31)}$$

soit pour le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{\sum_i \alpha^{(i)} / T_1^{(i)}}{\sum_i 1/T_1^{(i)}} \qquad \text{(I.32)}$$

Appliquons cette formule générale au cas particulier

précédent d'un seul thermostat et d'un seul faisceau quasi-parallèle, quasi-monochromatique :

$$\alpha = \frac{\alpha_o}{1 + T_1/T'_1} + \frac{\alpha_R}{1 + T'_1/T_1} \qquad (I.33)$$

où

$$T'^{-1}_1 = 2 \frac{g_{ab}}{g_a g_b} B \rho \; f(\omega - \omega_o) \qquad (I.34)$$

La symétrie entre le thermostat et le rayonnement est respectée :

- à l'équilibre $\alpha_o = \alpha_R = \alpha$
- en l'absence de rayonnement $T'^{-1}_1 = 0$ et $\alpha = \alpha_o$
- en l'absence du thermostat $T^{-1}_1 = 0$ et $\alpha = \alpha_R$

Nous avons deux processus en compétition directe ; d'une part la mise en équilibre du système avec le rayonnement incident avec la constante de temps T'_1, d'autre part le retour du système à l'équilibre imposé par le thermostat avec la constante de temps T_1. Le résultat de cette compétition s'exprime naturellement par le paramètre de saturation S qui est le rapport des deux constantes de temps :

$$\alpha = \frac{\alpha_o}{1+S} + \frac{S\alpha_R}{1+S} \qquad (I.35)$$

En général le rayonnement est à une température très élevée et α_R est très inférieur à α_o ou alors S est très inférieur à 1 . Dans tous les cas le deuxième terme est négligeable et on retrouve la formule (I.23).

3 - Cas du système à deux niveaux ouvert

Pour aller plus loin dans la description du système réel nous pouvons nous affranchir de l'hypothèse d'un nombre fixé N de molécules sur les deux niveaux. Ceci signifie que le système à deux niveaux pourra échanger non seulement de l'énergie d'excitation mais aussi des molécules avec le reste du système.

Nous supposerons néanmoins que les autres niveaux restent en équilibre avec le thermostat. Les échanges moléculaires correspondants seront alors représentés par deux constantes de relaxation γ_a et γ_b et par deux taux de formation r_a et r_b (fig.4).

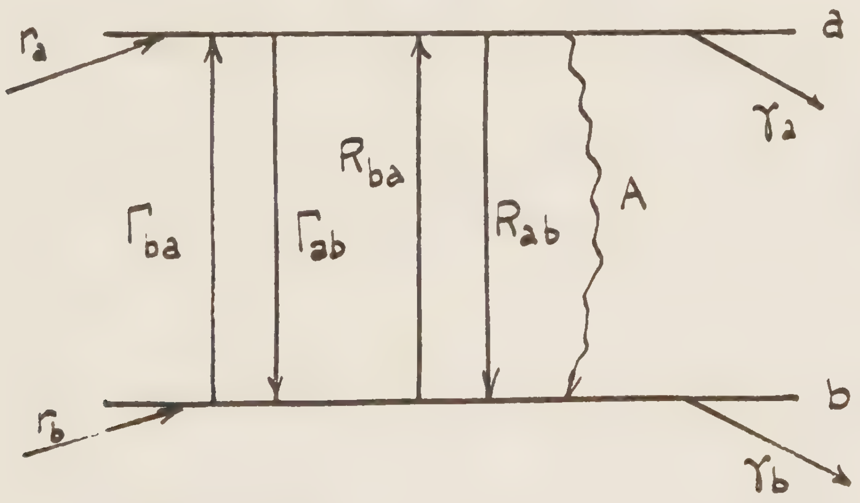


Figure 4

Les équations d'évolution des populations s'écrivent :

$$\frac{dn_a}{dt} = r_a - \gamma_a n_a + \Gamma_{ba} n_b - \Gamma_{ab} n_a - \frac{1}{\hbar\omega} \frac{d\rho}{dt} \qquad \text{(I.36,1)}$$

$$\frac{dn_b}{dt} = r_b - \gamma_b n_b + \Gamma_{ab} n_a - \Gamma_{ba} n_b + \frac{1}{\hbar\omega} \frac{d\rho}{dt} \qquad \text{(I.36,2)}$$

Ces constantes ne sont pas indépendantes. Introduisons les populations à l'équilibre en l'absence d'irradiation, en tenant compte du principe du bilan détaillé :

$$(n_a)_o = r_a/\gamma_a \qquad (n_b)_o = r_b/\gamma_b \tag{I.37}$$

on doit avoir les deux relations :

$$N_o = (n_a)_o + (n_b)_o = \frac{r_a}{\gamma_a} + \frac{r_b}{\gamma_b} \tag{I.38}$$

et
$$\frac{(n_a)_o}{(n_b)_o} = \frac{r_a \gamma_b}{r_b \gamma_a} = \frac{g_a}{g_b} \exp - \frac{\hbar\omega}{kT_o} \tag{I.39}$$

Le nombre total N de molécules dans les deux niveaux est maintenant une variable du système et les équations (I.16) deviennent :

$$\dot{N} = \gamma (N_o - N) + \gamma' \frac{2}{\hbar\omega} (W_o - W) \tag{I.40,1}$$

$$\dot{W} = (\gamma + \Gamma)(W_o - W) + (\gamma' + \Gamma') \frac{\hbar\omega}{2} (N_o - N) - \dot{\rho} \tag{I.40,2}$$

où on a posé :

$$\gamma = \frac{\gamma_a + \gamma_b}{2}, \quad \gamma' = \frac{\gamma_a - \gamma_b}{2}, \quad \Gamma = \Gamma_{ab} + \Gamma_{ba}, \quad \Gamma' = \Gamma_{ab} - \Gamma_{ba}$$

La relaxation de N et W vers les valeurs à l'équilibre avec le thermostat sont couplées et on ne peut plus définir un temps de relaxation de l'énergie. Néanmoins on introduit souvent comme tel le pseudo-temps de relaxation T_1 obtenu pour le régime

stationnaire :

$$\dot{N} = 0 \qquad \dot{W} = \frac{W_o - W}{T_1} - \dot{\rho} = 0 \tag{I.41}$$

avec
$$T_1^{-1} = \gamma + \Gamma - \frac{\gamma'}{\gamma}\left(\gamma' + \Gamma'\right) \tag{I.42}$$

Du point de vue de la thermodynamique des phénomènes irréversibles nous avons maintenant deux flux $\dot{N}$ et $\dot{W}$ et deux forces thermodynamiques généralisées $\Delta X_1 = \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\Delta X_2 = \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right)$ où μ est un potentiel chimique (ou thermique) défini dans l'annexe II. En ne considérant pour l'instant que les échanges avec le thermostat ($\dot{\rho} = 0$) les équations (I.40) s'écrivent au premier ordre sous la forme très générale :

$$\dot{N} = L_{11}\ \Delta X_1 + L_{12}\ \Delta X_2 \tag{I.43,1}$$

$$\dot{W} = L_{21}\ \Delta X_1 + L_{22}\ \Delta X_2 \tag{I.43,2}$$

Les coefficients cinétiques L sont faciles à calculer à partir des équations (I.40) et des dérivées partielles (A.II,14) calculées dans l'annexe II. On vérifie en particulier la symétrie des coefficients cinétiques $L_{12}=L_{21}$ (relations de Onsager) . On vérifie également comme nous l'avons fait précédemment que l'état stationnaire correspond à la production minimale d'entropie.

Une autre approche purement thermodynamique du problème est possible en utilisant la notion de température de niveau introduite dans l'annexe II. Les équations (I.36) s'expriment simplement à l'aide des températures T_a , T_b , T_o , T_R et le problème se ramène à un simple problème de conduction thermique entre des sources à différentes températures. Le niveau supérieur est

"réchauffé" par le rayonnement alors que le niveau inférieur est "refroidi" et le système à deux niveaux prend encore une température T_{ab} intermédiaire entre T_o et T_R .

En régime stationnaire n_{ab} est proportionnel à W :

$$n_{ab} = -\frac{2}{\hbar\omega} \frac{g_{ab}}{g_a g_b} \left(1 + \frac{\gamma'}{\gamma} \frac{g'_{ab}}{g_{ab}}\right) W \tag{I.44}$$

et on trouve pour le coefficient d'absorption une formule de saturation identique à (I.24) avec

$$S(\omega) = 2T_1 \frac{g_{ab}}{g_a g_b} \left(1 + \frac{\gamma'}{\gamma} \frac{g'_{ab}}{g_{ab}}\right) B\rho f(\omega - \omega_o)$$

$$= 2T_1^* B\rho f(\omega - \omega_o)$$

où :

$$T_1^* = T_1 \frac{g_{ab}}{g_a g_b} \left(1 + \frac{\gamma'}{\gamma} \frac{g'_{ab}}{g_{ab}}\right) \tag{I.45}$$

4 - Cas du système réel

La perturbation, apportée au milieu par l'énergie lumineuse en surplus, dépend directement de la façon dont cette énergie est dissipée. Or nous avons déjà mentionné que le contact entre le système à deux niveaux et le thermostat n'est pas, dans la réalité, aussi intime que nous l'avons supposé jusqu'à présent. La dissipation de l'énergie vers le thermostat passe par de nombreux intermédiaires. Il y a tout d'abord les autres degrés de liberté du système moléculaire : d'une part les populations des autres niveaux seront plus ou moins modifiées suivant leur degré de couplage avec les deux niveaux considérés ; d'autre part les degrés de liberté de translation peuvent être affectés et on peut avoir une augmentation de la température de translation. Ces modifications jouent en retour sur le système à deux niveaux dont le comportement vis à vis de la saturation est modifié.

Un deuxième point est celui de la séparation spatiale du système et du thermostat. Nous avons traité le système comme s'il était en chaque point en contact avec le thermostat. En fait le thermostat est généralement situé à l'extérieur du système sous forme des parois d'une cuve par exemple. De plus le faisceau excitateur n'est pas une onde plane indéfinie mais un faisceau étroit dont on ne peut négliger la distribution d'intensité dans l'espace. De cette hétérogénéité spatiale résultent des gradients de populations, de températures, de densité d'énergie lumineuse ....., entre le centre du système et les parois. La solution générale de ce problème passe donc par la donnée des conditions aux limites (géométrie du système) dans chaque cas particulier et par la résolution d'équations intégro-différentielles complexes.

Ce problème très général de la relaxation dans un système moléculaire est loin d'avoir reçu une solution complète et fait encore l'objet de recherches actives. Les difficultés sont analogues à celles rencontrées par l'ingénieur confronté avec un problème de transmission de chaleur par les trois processus simultanés de conduction,de convection et de rayonnement.Des approximations sont nécessaires, relatives aux conditions particulières de chaque expérience : géométrie, pression, niveaux mis en jeu ....

Un traitement approfondi sort du cadre de notre étude et nous nous contenterons d'évoquer les points intervenant de façon plus critique dans les problèmes de saturation de l'absorption.

α) - Couplage avec les niveaux voisins :

Ce problème prend de l'importance pour un gaz moléculaire à forte pression pour lequel de nombreux niveaux rotationnels peuvent être fortement couplés. Les deux équations à deux populations inconnues (I.36) sont simplement remplacées par un système de n équations linéaires à n populations inconnues où n est le nombre de niveaux couplés de façon appréciable. Ce nombre varie suivant les conditions de pression en particulier. Pour le régime stationnaire, on peut résoudre le système globalement en utilisant les déterminants appropriés [44] ou bien simplement remarquer que les $n-2$ équations qui ne font pas intervenir $\dot{\rho}$ permettent de calculer les $(n-2)$ n_j en fonction de n_a et n_b . En portant ces expressions dans les deux dernières relations nous sommes ramenés au système (I.36). La valeur du paramètre de saturation est augmentée mais la forme de la loi de saturation reste la même.

β) - Augmentation locale de la température de translation

Cet effet comme le précédent n'est notable qu'aux fortes pressions et pour de fortes densités d'énergie. L'énergie d'excitation est alors rapidement transférée en énergie cinétique des molécules. Ceci constitue un chauffage du gaz au sens habituel du mot. A forte pression (supérieure à quelques torrs) ce chauffage peut conduire à la dissociation de molécules [45] (pyrolyse). A pression intermédiaire (de l'ordre du torr) on a simplement une modification en retour des populations des niveaux qui renforce ou, au contraire, masque [46] l'influence directe du rayonnement sur les populations. Le problème est assez inextricable car la solution nécessite la connaissance de tous les processus de transfert interne d'énergie. En fait les degrés de liberté de translation se mettent localement très rapidement en équilibre interne et constituent un véritable thermostat local intermédiaire. On pourra donc faire l'hypothèse de l'existence d'une température locale de translation. Une approche du problème consiste donc à déterminer un profil de température de translation au moyen de l'équation de conduction de la chaleur dans laquelle un terme source représentera l'apport d'énergie dû à l'absòrption du rayonnement. A partir de la température locale on pourra ensuite calculer le coefficient d'absorption correspondant à ce nouvel équilibre local.

Notons que le chauffage local du gaz ne fait pas que modifier la distribution des molécules dans les différents niveaux ; l'élévation de température s'accompagne d'une augmentation de pression qui se transmet [46] (équilibre mécanique) et le nombre total de molécules par unité de volume dépend donc localement de la température par l'intermédiaire de l'équation d'état du gaz. Ce problème

n'a d'intérêt que pour l'application au chauffage d'un gaz par un rayonnement laser (ce qui était le phénomène essentiel dans nos premières expériences de pyrolyse infrarouge).

γ) - Influence de la diffusion des molécules

Lorsque les populations n_a et n_b ne sont plus uniformes dans l'espace, les dérivées totales $\dot{n}_a$ et $\dot{n}_b$ doivent être écrites :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \mathrm{div}\ \vec{J}_a \quad \text{et} \quad \frac{\partial n_b}{\partial t} + \mathrm{div}\ \vec{J}_b$$

En régime stationnaire il subsistera donc les divergences des courants $\vec{J}_a$ et $\vec{J}_b$. En introduisant les coefficients de diffusion D_a et D_b on écrira ces courants :

$$\vec{J}_a = - D_a\ \vec{\nabla} n_a \quad \text{et} \quad \vec{J}_b = - D_b\ \vec{\nabla} n_b$$

Le système simple d'équations linéaires à coefficients constants donnant les populations pour l'état stationnaire est remplacé par un système complexe d'équations différentielles couplées.

Une approche du phénomène peut se faire en considérant la diffusion indépendamment des autres processus. On cherchera les valeurs propres de l'opérateur $D\vec{\nabla}^2$ avec des conditions aux limites adaptées (soit en précisant les probabilités de desexcitation à la paroi sous forme de coefficients d'accommodation, soit en fixant les populations assez loin à l'extérieur du faisceau d'excitation)[44].

On retiendra la plus faible valeur propre γ_D . Cette constante s'ajoutera aux constantes γ pour le calcul du paramètre de saturation. Il est clair que la diffusion favorise l'échange

d'énergie avec le thermostat et s'oppose donc à la saturation. Ici aussi on peut faire une discussion d'ordre thermodynamique sur le transport de matière et sur le transport d'énergie au moyen des courants $\vec{J}_N$ et $\vec{J}_W$ (on vérifie en particulier les relations de Onsager).

A très basse pression lorsque le régime moléculaire est atteint dans la cuve la relaxation est assurée essentiellement par les chocs sur les parois. Mais dans ce cas la raie ne peut plus être considérée comme homogène. Il faut de toutes façons introduire la distribution de vitesses et ce problème sera examiné plus loin.

δ) - Relaxation radiative

Nous avons considérablement simplifié le problème de la relaxation radiative en supposant que en dehors du faisceau d'excitation le rayonnement restait en équilibre avec le thermostat :

$$\rho_\omega(\hat{K}) = \rho_\omega^o(T_o) \qquad (I.46)$$

En fait la lumière de fluorescence a une densité d'énergie $\rho_\omega(\hat{K})$ supérieure à $\rho_\omega^o(T_o)$ et varie d'un point à l'autre. Cette densité d'énergie est la solution pour chaque direction $\hat{K}$ de l'équation de transfert radiatif (I.8) (avec les conditions aux limites imposées par les parois) :

$$\frac{d\rho_\omega(\hat{K})}{ds} = \alpha \left[\rho_\omega^o(T_{ab}) - \rho_\omega(\hat{K}) \right] \qquad (I.47)$$

Les "équations aux populations" (I.36) sont couplées avec ces équations différentielles par l'intermédiaire du terme de relaxation radiative :

$$\pm \; n_{ab} \, B \int \left[\rho_\omega^o(T_{ab}) - \rho_\omega(\hat{K}) \right] f\,(\omega - \omega_o)\, d\omega\, d\hat{K} \qquad (I.48)$$

où l'intégrale n'est étendue qu'aux directions, fréquences et polarisations distinctes du faisceau d'excitation. On a vu que le premier terme $\pm\, n_{ab}\, B \int \rho^{o}_{\omega}(T_{ab})\, f(\omega-\omega_{o})\, d\omega\, d\hat{K}$ indépendant de $\rho_{\omega}(\hat{K})$ représentait l'émission spontanée à partir du niveau a. Ce n'est que le deuxième terme

$$\pm\, n_{ab}\, B \int \rho_{\omega}(\hat{K})\, f\,(\omega-\omega_{o})\, d\omega\, d\hat{K} \tag{I.49}$$

qui fait intervenir la densité d'énergie du rayonnement ambiant par absorption ou émission stimulée.

On peut intégrer formellement l'équation de transfert radiatif (I.47) à condition de supposer le rayonnement de fluorescence assez faible pour ne pas saturer à son tour l'absorption :

$$\rho_{\omega}(\hat{K},s) = \rho_{\omega}(\hat{K},0)\exp\left[-\alpha\tau(s,0)\right] + \int_{0}^{s} \alpha\rho^{o}_{\omega}(T_{ab},s')\exp\left[-\tau(s,s')\right] ds' \tag{I.50}$$

où $\tau(s,s') = \int_{s'}^{s} \alpha\, ds$ est l'épaisseur optique du matériau entre s et s' comptée à partir de la paroi. En portant cette expression qui ne dépend plus que des populations dans (I.49) on obtient pour celles-ci deux équations intégrales non-linéaires couplées.

Ce problème n'a jusqu'à présent reçu de solution que pour des conditions très restrictives : population de l'état excité faible devant celle de l'état inférieur qui doit rester pratiquement constante ; émission stimulée à partir du niveau supérieur négligeable ; émission de la paroi négligeable. C'est le traitement classique de l'auto-absorption du rayonnement de fluorescence. Dans ces conditions (I.49) se ramène à une intégrale ne faisant intervenir que la variable $n_a(s')$ et l'équation intégrale linéaire

obtenue pour n_a permet de calculer une constante de relaxation radiative [47] .

Dans le cas général nous devons nous contenter d'une discussion qualitative. A l'intérieur du faisceau, la densité $\rho_\omega(\hat{K})$ sera comprise entre $\rho_\omega^o(T_{ab})$ et $\rho^o(T_o)$. Ceci entraîne une diminution de l'intégrale (I.48) par rapport à l'approximation (I.46) pour laquelle la relaxation radiative est surestimée.

A l'extérieur du faisceau $\rho^o(T_{ab})$ tend vers $\rho^o(T_o)$ au fur et à mesure que l'on s'approche de la paroi du thermostat. Donc après un passage par l'équilibre radiatif $\rho_\omega(\hat{K}) = \rho_\omega^o(T_{ab})$ nous aurons une réabsorption du rayonnement diffusé due à $\rho_\omega(\hat{K}) > \rho_\omega^o(T_{ab})$. Il est clair que cette réabsorption s'oppose à l'évacuation de l'énergie vers les parois et favorise partiellement la saturation de l'absorption.

5 - Conclusion sur la saturation d'une raie homogène

Nous avons pu nous rendre compte qu'une solution rigoureuse au problème général de la saturation de l'absorption était rendue pratiquement impossible à cause de la complexité des mécanismes de relaxation dans un gaz moléculaire possédant de nombreux degrés de liberté.

En général on adoptera la loi (I.24) :

$$\alpha = \frac{\alpha_o}{1+\rho/\rho_s}$$

où la densité d'énergie ρ_s sera déterminée expérimentalement et ne pourra être déterminée que grossièrement par la théorie. Dans le cas d'un faisceau d'excitation parallèle et si l'on peut négliger le terme source, l'équation de transfert radiatif s'intègre facilement

sur la longueur L :

$$\log \rho/\rho_o + \frac{1}{\rho_s} (\rho - \rho_o) = - \alpha L \qquad (I.51)$$

où ρ_o est la densité d'énergie à l'entrée de la cuve.

Dans le cas où l'émission spontanée joue le rôle de source (tube superradiant) on pourra essayer de découper la longueur L en une partie source, où la saturation est négligeable et pour laquelle on utilisera la solution (I.50), et en une partie amplificatrice où on appliquera (I.51).

III- SATURATION DE L'ABSORPTION DANS LE CAS D'UNE RAIE INHOMOGENE*

Nous avons supposé dans la première partie de ce chapitre que tous les centres actifs avaient la même réponse spectrale au rayonnement $f(\omega - \omega_o)$. Ceci implique plusieurs conditions :

1) - Tous les centres actifs doivent être de nature identique (une seule espèce isotopique par exemple). Ils doivent donc posséder les mêmes niveaux d'énergie E_a et E_b (plus exactement la même différence $E_a - E_b$) et être dans les mêmes conditions d'environnement. Les niveaux E_a et E_b doivent être discrets, isolés et parfaitement dégénérés (pas de structure hyperfine).

2) - Tous les centres actifs doivent posséder la même impulsion car même dans le cas de particules libres où il y a séparation entre l'énergie cinétique de translation et l'énergie interne correspondant aux autres degrés de liberté et où il n'y a pas d'énergie potentielle due à un champ extérieur, il subsiste l'effet Doppler qui, au premier ordre dépend de la projection de la vitesse sur la direction du rayonnement, et au deuxième ordre dépend de la valeur absolue de la vitesse.

Lorsque les conditions 1/ ou 2/ ne sont pas remplies il existe une distribution des fréquences propres ω_o (et plus généralement de fonctions $f(\omega - \omega_o)$) des centres actifs. Dans ce cas la raie d'absorption est un produit de convolution de la réponse spectrale (homogène) de chaque classe de centres actifs par la distribution des fréquences propres ω_o . La raie résultante est dite <u>inhomogène</u> puisque à chaque point de la raie on peut faire correspondre une classe de centres actifs de caractéristiques différentes.

---

*On devrait dire hétérogène.

Le comportement d'une raie inhomogène vis à vis de la saturation va être très différent de celui d'une raie homogène. En effet seuls les centres actifs accordés avec la fréquence du rayonnement vont interagir avec l'onde. La saturation n'aura donc lieu que pour une classe particulière de centres actifs et va donc créer un point chaud dans la distribution de ces centres de largeur égale à celle de la réponse homogène. Ce comportement d'une raie inhomogène a été mis pour la première fois en évidence par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND en résonance magnétique [48], l'hétérogénéité étant causée par un défaut d'homogénéité du champ magnétique. La notion de "trou"creusé dans la distribution de la différence de populations a été réintroduite par BENNETT [49] en optique,dans le cas où l'hétérogénéité est causée par l'effet Doppler du premier ordre lié à l'agitation thermique des atomes ou des molécules d'un gaz. C'est à ce cas que nous allons nous intéresser maintenant.

Nous allons tout d'abord revenir rapidement sur la façon dont l'effet Doppler joue dans l'interaction entre une molécule de vitesse $\vec{v}$ et une onde de fréquence ω et de vecteur d'onde unitaire $\hat{K}$. L'interaction n'a lieu que si le champ, vu par la molécule, a la fréquence définie par la relation de BOHR à la largeur homogène près :

$$\hbar\omega_o = E_a - E_b$$

où E_a et E_b sont les énergies des niveaux a et b dans le référentiel propre de la molécule. Dans ce référentiel la fréquence de l'onde est déplacée par effet Doppler et s'écrit $\omega(1-\frac{\hat{K}\cdot\vec{v}}{c})$ de sorte que l'interaction n'a lieu que pour les molécules de vitesse

axiale $\hat{K}\,.\,\vec{v}$ telle que :

$$\omega_o = \omega \left(1 - \frac{\hat{K}\,.\,\vec{v}}{c}\right) \qquad (I.52)$$

Cette description manque de rigueur car au cours de l'absorption ou de l'émission de rayonnement la molécule subit un recul lié à l'échange de quantité de mouvement avec le rayonnement. Le référentiel lié à la molécule n'a donc pas une vitesse constante par rapport au référentiel lié au laboratoire. Il faut donc décrire l'interaction dans ce dernier référentiel et attribuer à la molécule une impulsion différente dans chaque niveau. En toute rigueur, d'un point de vue relativiste, nous ne devons donc pas parler des niveaux d'énergie d'une molécule mais de ses niveaux d'énergie-impulsion caractérisés par des quadrivecteurs $(E_a\ ,\ \vec{P}_a)$ et $(E_b\ ,\ \vec{P}_b)$ dans le référentiel du laboratoire. Les impulsions $\vec{P}_a$ et $\vec{P}_b$ sont liées par la relation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\vec{P}_a = \vec{P}_b + \frac{\hbar\omega}{c}\ \hat{K} \qquad (I.53)$$

La conservation de l'énergie s'écrit :

$$\hbar\omega = \sqrt{P_a^2 c^2 + (M\,c^2 + E_a)^2} - \sqrt{P_b^2 c^2 + (M\,c^2 + E_b)^2} \qquad (I.54)$$

A l'ordre $1/c^2$ on obtient :

$$\omega = \omega_o + \omega\,\frac{\hat{K}\,.\,\vec{v}_b}{c} - \omega_o\,\frac{|\vec{v}|^2}{2c^2} + \frac{\hbar\omega^2}{2\,M\,c^2} \qquad (I.55)$$

ou

$$\omega = \omega_o + \omega \frac{\hat{K} \cdot \vec{v}_a}{c} - \omega_o \frac{|\vec{v}|^2}{2c^2} - \frac{\hbar\omega^2}{2Mc^2} \qquad (I.55,2)$$

Dans ces relations $\vec{v}_a$ et $\vec{v}_b$ sont les vitesses correspondant aux impulsions $\vec{P}_a$ et $\vec{P}_b$:

$$\vec{P}_i = \frac{M\,\vec{v}_i}{\sqrt{1 - \frac{|\vec{v}_i|^2}{c^2}}} \qquad i = a\,,\,b$$

et $|\vec{v}|$ est leur valeur absolue commune à l'ordre $1/c$. Dans les relations (I.55) les deux derniers termes de droite représentent les déplacements de la fréquence de résonance des molécules dus respectivement à l'effet Doppler du deuxième ordre et à l'effet de recul. Dans les domaines infrarouge et visible ces deux effets sont négligeables devant les autres causes d'élargissement des raies. Nous les négligerons provisoirement et reviendrons sur eux dans la suite. Notons simplement dès maintenant que :

1) - l'effet Doppler du deuxième ordre donne lieu à un déplacement vers le rouge des raies et à un élargissement inhomogène par suite de la distribution des modules des vitesses moléculaires ;

2) - l'effet de recul conduit à une fréquence de résonance légèrement différente dans l'état inférieur et dans l'état supérieur par suite de la différence des signes dans les expressions(I.55) et nous verrons comment cette différence entraîne une structure fine des pics d'absorption saturée ;

3) - les deux effets sont approximativement dans le rapport $\frac{kT}{\hbar\omega}$ et ne sont par suite comparables que dans le domaine infrarouge. On sait l'importance que prend l'effet de recul en spectroscopie

nucléaire où l'effet Mössbauer est nécessaire à son élimination, alors que l'effet Doppler relativiste n'intervient de façon critique que dans les expériences de mise en évidence de décalage gravitationnel que seule permet l'utilisation de l'effet Mössbauer.

En écartant provisoirement ces deux effets les formules (I.55) se ramènent à (I.52) donnant la fréquence de résonance $\omega(\hat{K}.\vec{v})$ des molécules de vitesse axiale $v_z = \hat{K}.\vec{v}$ dans le référentiel du laboratoire. La représentation graphique de $\omega(v_z)$ est une branche d'hyperbole d'asymptotes $v_z = c$ et $\omega = 0$ assimilable à une droite dans le domaine des vitesses accessibles pour les molécules d'un gaz.

L'élargissement Doppler résulte de l'existence d'une distribution thermodynamique de Maxwell des vitesses axiales des molécules selon la direction $\hat{K}$.(Notons dès à présent que même si les molécules avaient une vitesse $\vec{v}$ bien définie un élargissement Doppler résulterait aussi de l'existence d'une distribution des vecteurs $\hat{K}$). Nous noterons par $F(v_z)$ la distribution de Maxwell des vitesses axiales suivant la direction $\hat{K}$:

$$F\,(v_z) = \frac{1}{\pi^{1/2} u} \exp\left(-\frac{v_z^2}{u^2}\right) \qquad \text{(I.56)}$$

où $$u = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$$

La relation (I.52) lui fait correspondre pour une onde plane monochromatique de direction $\hat{K}$ une distribution normée de fréquences de résonance $\omega_D = \omega(v_z)$ (Fig. 5)

$$F(\omega_D - \omega_o) = \frac{1}{\pi^{1/2} \Delta\omega_D} \exp - \left(\frac{\omega_D - \omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2 \qquad \text{(I.57)}$$

où $\Delta\omega_D = \omega_o \frac{u}{c}$ est la largeur Doppler.

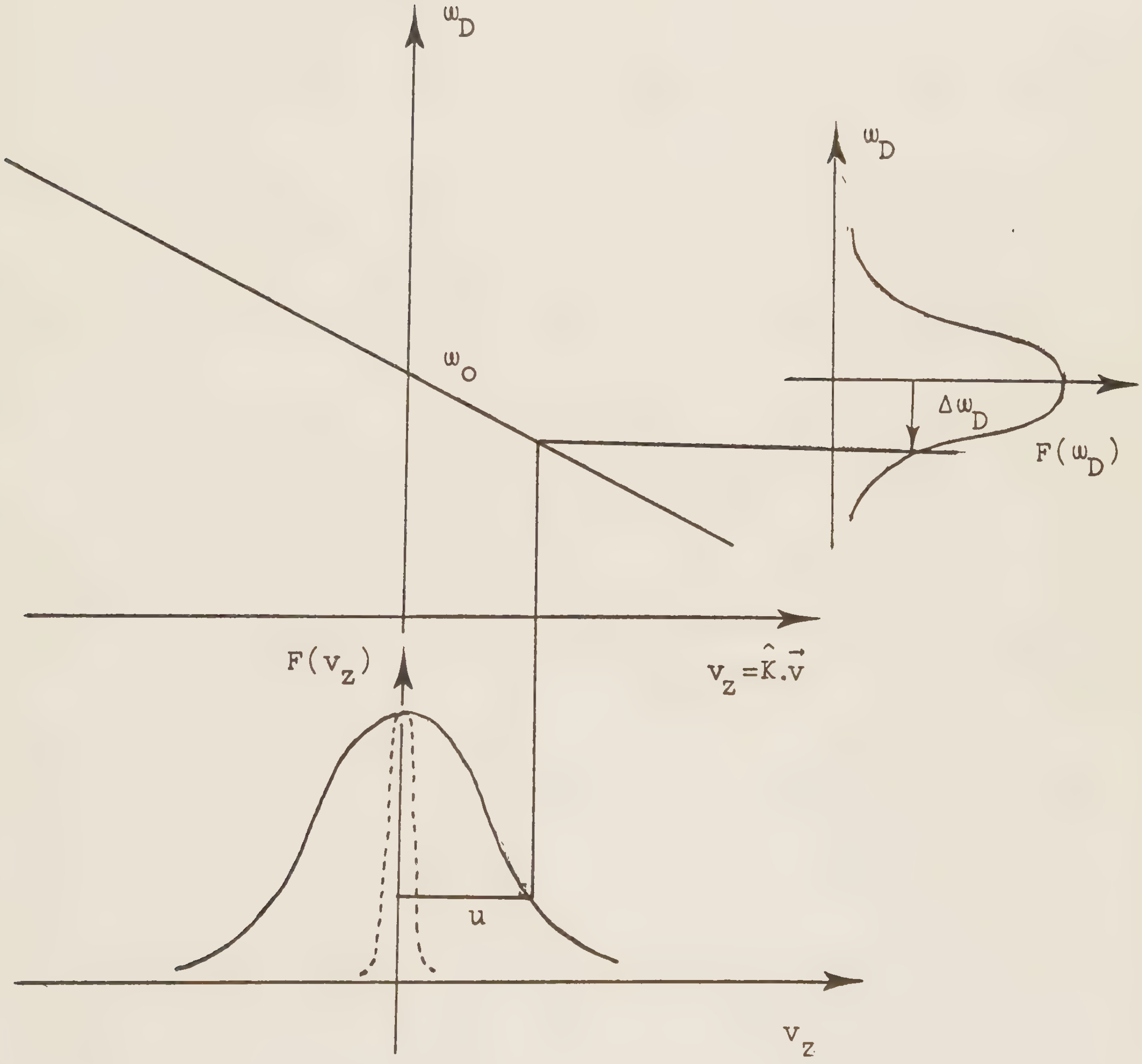


Figure 5

Nous avons déjà souligné dans l'introduction que pour supprimer l'élargissement Doppler, une solution consistait à créer une distribution non thermodynamique, aussi étroite que possible, des projections des vitesses sur la direction du rayonnement. Dans

un jet moléculaire une série de diaphragmes effectue le tri des molécules dont la vitesse a une direction donnée grâce à l'énergie dépensée dans une pompe. Toutes ces molécules auront une vitesse axiale sensiblement nulle dans une direction perpendiculaire au jet et l'élargissement Doppler peut être considérablement réduit pour un faisceau se propageant dans cette direction. (pointillés sur la figure précédente).

L'opération qui consiste à passer d'un système à entropie maximale (distribution de Maxwell) à un système aussi ordonné qu'un jet exige une dépense importante d'entropie fournie au cours de la détente du gaz.

Une autre solution pour apporter de "l'ordre" au milieu matériel consiste à utiliser son interaction avec un faisceau lumineux possédant un certain degré d'ordre. Ainsi pour le pompage optique (au sens de KASTLER) on utilise une lumière polarisée susceptible de transférer du moment angulaire aux atomes. De façon générale en double résonance on utilise la propriété qu'a un faisceau monochromatique d'intéragir avec une paire de niveaux donnés et de lui apporter de façon spécifique un surplus d'énergie. L'échange de quantité de mouvement entre la lumière et les atomes permet également une création d'ordre aussi délicate qu'une séparation isotopique [50]. Pour le problème qui nous intéresse on va jouer sur la propriété que possède une onde plane monochromatique de direction donnée de créer une anisotropie dans le milieu en intéragissant sélectivement avec une classe de molécules de vitesse axiale donnée suivant la relation (I.52).

Pour étudier la façon dont la lumière perturbe l'équilibre thermodynamique de Maxwell nous devons reprendre l'étude selon les

mêmes lignes que pour une raie homogène c'est à dire écrire les équations d'évolution des populations et l'équation de transfert radiatif. Les populations de chaque niveau sont maintenant définies dans l'espace des phases à six dimensions $n_i(\vec{r}, \vec{p}, t)$ ou $n_i(\vec{r}, \vec{v}, t)$. Chacune de ces populations satisfait donc à une équation de Boltzmann généralisée. Cette équation contient, à côté du terme de diffusion dans l'espace physique à trois dimensions, un terme de diffusion dans l'espace des vitesses dû aux collisions modifiant la vitesse des molécules. Ce terme de diffusion couple les équations que vérifient les populations dans chaque classe de vitesse. Ce couplage est analogue à celui que nous avons déjà considéré entre niveaux voisins. Il se traduit par un comportement partiellement homogène de la raie vis à vis de la saturation. Nous négligerons provisoirement ce phénomène pour mettre en relief les aspects purement liés à l'inhomogénéité. A cette condition chaque classe de population $n_i(\vec{r}, \vec{v}, t)$ est indépendante des autres et nous pouvons lui appliquer les résultats relatifs à la saturation d'une raie homogène. On adoptera donc pour chaque classe de vitesse $\vec{v}$ la formule (I.22) :

$$n^*(\vec{v}) = \frac{n_o^*(\vec{v})}{1 + 2\, T_1^* B \int \rho_{\omega'}(\hat{K}')\, f\left[\omega' - \omega_o\left(1 + \frac{\hat{K}' \cdot \vec{v}}{c}\right)\right] d\omega' d\hat{K}'} \qquad (I.58)$$

où pour alléger les notations nous avons introduit T_1^* donné par (I.45) et $n^* = n_{ab}$. Cette formule exprime la diminution de $n^*(\vec{v})$ sous l'influence d'un nombre quelconque d'ondes planes monochromatiques de fréquences ω' et de directions $\hat{K}'$. Nous sommes en fait intéressés par l'absorption d'une onde de direction $\hat{K}$ pour laquelle il nous

faut $n^*(v_z)$ où $v_z = \hat{K}\,.\,\vec{v}$. Nous avons

$$n^*(v_z) = \int n^*(\vec{v})dv_x\,dv_y \qquad (I.59)$$

où le plan x y est perpendiculaire à la direction $\hat{K}$.

Nous poserons :

$$n_o^*(\vec{v}) = n_o^*\,F(v_x)\,F(v_y)\,F(v_z) \qquad (I.60)$$

Pour obtenir le coefficient d'absorption du faisceau de direction $\hat{K}$ nous devons additionner les contributions des différentes classes de molécules susceptibles d'interagir avec ce faisceau ou encore sommer sur toutes les fréquences ω_D autour de ω :

$$\alpha(\omega\,,\hat{K}) = \frac{\hbar\omega}{c}\,B\int_{-\infty}^{+\infty} n^*(v_z)\,f\left[\omega-\omega_o\left(1+\frac{v_z}{c}\right)\right]dv_z \qquad (I.61)$$

ou

$$\alpha(\omega\,,\hat{K}) = \frac{\hbar\omega}{c}\,B\int_{-\infty}^{+\infty} n^*(\omega_D)\,f[\omega-\omega_D]\,d\omega_D \qquad (I.62)$$

(où nous avons pris pour simplifier $v_g = c$)

La formulation que nous avons écrite jusqu'ici est applicable à un nombre quelconque de faisceaux saturant le milieu. A cause de l'intégration (I.59) portant sur les distributions (I.60) on peut se rendre compte que la fonction résonnante f au dénominateur de (I.58) ne se manifestera pour $n^*(v_z)$ que s'il existe une onde de grande intensité dans la direction $\pm\hat{K}$.

Nous commencerons donc par traiter le cas d'un faisceau unique saturant sa propre absorption.

1 - Cas d'une onde progressive unique

Pour un faisceau "parallèle monochromatique" nous pouvons écrire

$$\rho_{\omega'}(\hat{K}') = \rho\, \delta(\omega - \omega')\, \delta(\hat{K} - \hat{K}')$$

La formule (I,59) se réduit à :

$$n^*(\omega_D) = \frac{n_o^* \, F(\omega_D - \omega_o)}{1 + 2\, T_1^* \, B\rho \, f(\omega - \omega_D)} \qquad (I.63)$$

Si nous représentons la distribution $n^*(\omega_D)$ en fonction de ω_D , il est clair que l'effet de la saturation est de creuser un trou dans cette distribution autour de $\omega = \omega_D$. Ce trou a une largeur déterminée par la largeur spectrale de la réponse homogène f

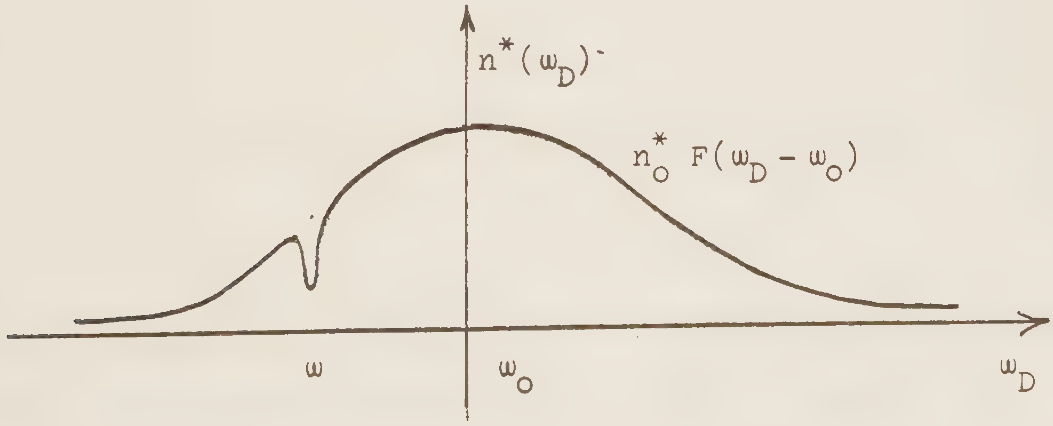


Figure 6

Ce trou résulte d'une dépopulation du niveau inférieur et d'une surpopulation du niveau supérieur en molécules de vitesse axiale v.

C'est une augmentation locale de la température du système à deux niveaux, la température $T_{ab}(\hat{K} \cdot \vec{v})$ prenant une valeur intermédiaire entre celle du rayonnement $T_R(\hat{K})$ et celle du thermostat. Le chauffage dû au rayonnement incident est devenu anisotrope. Ce chauffage ne se transmet aux autres classes de molécules, de vitesse axiale différente, que par des collisions modifiant la vitesse. C'est le phénomène de diffusion dans l'espace des vitesses que nous avons déjà évoqué.

Le coefficient d'absorption donné par (I.62) s'écrit en utilisant (I.63) :

$$\alpha(\omega, \hat{K}) = \frac{\hbar\omega}{C} B\, n_o^* \quad G(\omega - \omega_o, \rho) \tag{I.64}$$

où nous avons noté G la forme de raie :

$$G(\omega - \omega_o, \rho) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega_D - \omega_o)\, f(\omega - \omega_D)}{1+2T_1^* B\rho\, f(\omega - \omega_D)}\, d\omega_D \tag{I.65}$$

C'est le produit de convolution de la forme gaussienne F par la forme de raie homogène saturée par la densité d'énergie ρ :

$$g(\omega - \omega_D) = \frac{f(\omega - \omega_D)}{1+2T_1^* B\rho\, f(\omega - \omega_D)} \tag{I.66}$$

A titre d'exemple nous allons évaluer l'intégrale G lorsque la forme de raie homogène f est la forme de Lorentz :

$$f(\omega - \omega_D) = \mathrm{Re}\,\frac{1}{\pi}\,\frac{1}{\gamma_2 - i(\omega - \omega_D)} = \frac{1}{\pi}\,\frac{\gamma_2}{\gamma_2^2 + (\omega - \omega_D)^2} \qquad (I.67)$$

où nous avons posé $\gamma_2 = T_2^{-1}$

Nous avons déjà vu que la forme de raie g était encore une forme de Lorentz élargie :

$$g(\omega - \omega_D) = \frac{1}{\left[1 + \frac{\rho}{\rho_S(o)}\right]^{\frac{1}{2}}}\;\frac{1}{\pi}\;\frac{\gamma'_2}{\gamma'^2_2 + (\omega - \omega_D)^2} \qquad (I.68)$$

où

$$\rho_S^{-1}(o) = \frac{2}{\pi}\,T_1^*\,T_2\,B \quad \text{et} \quad \gamma'_2 = \gamma_2\left[1 + \frac{\rho}{\rho_S(o)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (I.69)$$

L'intégrale $G(\omega - \omega_o, \rho)$ se ramène alors au produit de convolution bien connu d'une forme de Gauss et d'une forme de Lorentz donnant une forme de Voigt. En effectuant les changements de variables classiques :

$$\xi = \frac{\omega - \omega_o}{\Delta\omega_D} \qquad \eta = \frac{\gamma'_2}{\Delta\omega_D} \qquad \theta = \frac{\omega_D - \omega_o}{\Delta\omega_D} \qquad (I.70)$$

nous obtenons :

$$G = \frac{1}{\left[1 + \frac{\rho}{\rho_S(o)}\right]^{\frac{1}{2}}}\;\frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D}\;\mathrm{Re}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\pi}\,\frac{\exp - \theta^2}{\eta - i(\xi - \theta)}\,d\theta \qquad (I.71)$$

qui s'exprime au moyen de la fonction de probabilité pour les arguments complexes [51] :

$$w(\zeta) = e^{-\zeta^2}\left(1+\frac{2i}{\sqrt{\pi}}\int_o^{\zeta} e^{t^2}\,dt\right) = e^{-\zeta^2}\ \mathrm{erfc}(-i\,\zeta) \qquad (I.71)$$

où $\zeta = \xi + i\,\eta$

$$G = \frac{1}{\left[1+\dfrac{\rho}{\rho_S(o)}\right]^{\frac{1}{2}}}\ \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D}\ \mathrm{Re}\ w(\zeta) \qquad (I.72)$$

ou encore au moyen de la fonction de dispersion de plasma de Fried et Conte [51] :

$$Z\,(\zeta) = i\,\sqrt{\pi}\ \ w\,(\zeta\,) \qquad (I.73)$$

Au premier ordre en η :

$$w(\zeta)\ \#\ (1-2\,i\,\eta\,\xi\,)\left[1+\frac{2i}{\pi}\int_o^{\xi} e^{t^2}dt\right] e^{-\xi^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\eta \qquad (I.74)$$

$$\text{et}\quad \mathrm{Re}\ \ w(\zeta)\ \#\ \left[1+\frac{4}{\sqrt{\pi}}\,\eta\,\xi\int_o^{\xi} e^{t^2}dt\right] e^{-\xi^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\eta \qquad (I.75)$$

De sorte que lorsque η tend vers zéro on retrouve une forme de Gauss :

$$G(\omega-\omega_o\,,\rho\,) = \frac{1}{\left[1+\dfrac{\rho}{\rho_S(o)}\right]^{\frac{1}{2}}}\ \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}\Delta\,\omega_D}\ \exp-\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\,\omega_D}\right)^2 \qquad (I.76)$$

Nous aurions pu obtenir directement ce résultat en

remarquant qu'une forme de Lorentz tend vers une distribution de Dirac lorsque sa largeur tend vers zéro, ce qui permet de sortir la forme de Gauss de l'intégrale de convolution.

Dans ce cas extrême la forme de raie n'est pas modifiée par la saturation dont le seul effet est de réduire l'amplitude par le facteur $\left[1+\rho/\rho_S(o)\right]^{\frac{1}{2}}$. L'élargissement de la raie d'absorption par saturation ne se manifeste que sur la largeur homogène $T_2'^{-1}$. Au fur et à mesure que cette largeur homogène interviendra de façon plus importante dans le produit de convolution, le facteur de réduction de l'absorption par saturation évoluera de façon continue entre $\left[1+\rho/\rho_S(o)\right]^{\frac{1}{2}}$ et $\left[1+\rho/\rho_S(o)\right]$. Notons que le profil de raie d'absorption reste un profil de Voigt élargi et d'amplitude diminuée et ne manifestant donc pas le trou creusé dans la distribution de populations $n^*(v_z)$. Ceci résulte simplement du fait que l'onde entraîne avec elle-même ce trou et n'en voit jamais le profil. Pour tirer parti de la sélection qu'opère ce faisceau dans la distribution des populations il est nécessaire de sonder cette distribution au moyen d'un deuxième faisceau. Cette exploration pourrait s'effectuer au moyen d'un deuxième faisceau de même direction $\hat{K}$ et de fréquence variable autour de celle de la première onde. En fait, une grande simplification dans la technique d'utilisation de la saturation de l'absorption provient du fait qu'on peut utiliser, pour ce balayage en fréquence de l'onde sonde, l'effet Doppler lui-même. Le phénomène de Lamb dip a spontanément apporté la solution la plus simple et la plus élégante : elle consiste à utiliser deux faisceaux de même fréquence mais de vecteurs d'onde opposés. C'est ce cas que nous allons traiter maintenant.

2 - Cas de deux ondes de directions opposées et de même fréquence

Nous supposerons le milieu soumis en chaque point à deux faisceaux parallèles monochromatiques de fréquence ω et de directions $+\hat{K}$ et $-\hat{K}$. Les différentes quantités relatives à chacun de ces deux faisceaux seront notées au moyen d'un indice + ou - . Les deux faisceaux étant parallèles et de même axe nous conserverons la même simplification que dans le paragraphe précédent à savoir que seule la distribution en v_z intervient dans le problème et (I.59) s'écrit :

$$n^*(v_z) = \frac{n_o^* F(v_z)}{1+2T_1^* B\left\{ \rho^+ f\left[\omega - \omega_o(1+\frac{v_z}{c})\right]+\rho^- f\left[\omega - \omega_o\left(1-\frac{v_z}{c}\right)\right]\right\}} \qquad (I.77)$$

où v_z est compté positivement dans la direction $+\hat{K}$. Cette formule traduit, comme dans le cas d'un seul faisceau, la diminution de $n^*(v_z)$ sous l'influence du rayonnement. Le dénominateur est maintenant résonnant pour deux valeurs de v_z :

$$v_z = \pm\ c\frac{\omega-\omega_o}{\omega_o}$$

On crée donc en général deux trous, dans la distribution $n^*(v_z)$, dont la profondeur relative dépend du rapport $R = \frac{\rho^-}{\rho^+}$ (Fig. 7).

Les coefficients d'absorption pour chacune des deux ondes sont donnés par :

$$\alpha^{\pm}(\omega-\omega_o, \rho^+, \rho^-) = \frac{\hbar\omega}{c} B\ n_o^*\ G^{\pm}(\omega-\omega_o, \rho^+, \rho^-) \qquad (I.78)$$

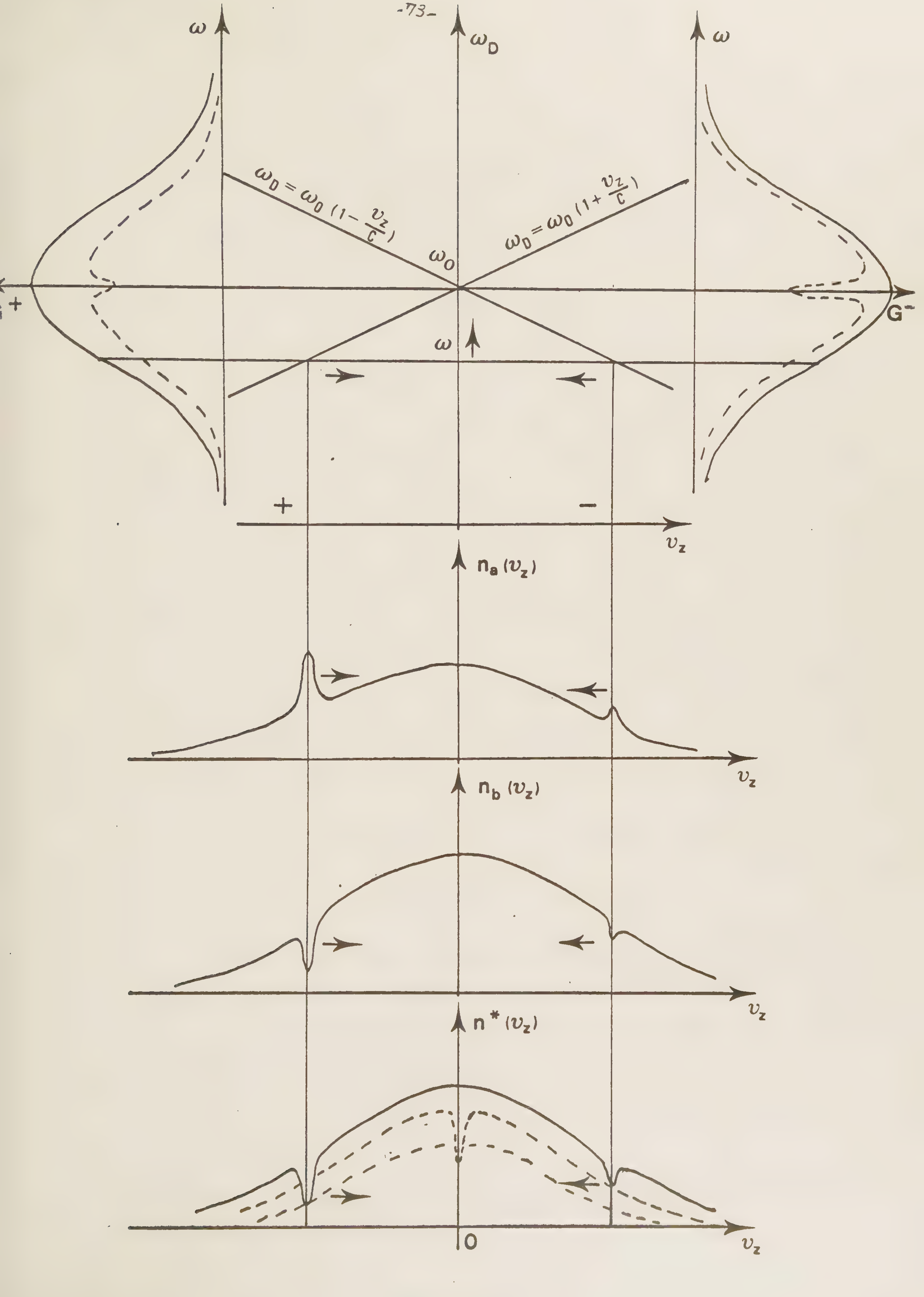

ω
ω_D
ω
$\omega_D = \omega_0 (1 - \frac{v_z}{c})$
$\omega_D = \omega_0 (1 + \frac{v_z}{c})$
ω_0
+
G⁻
ω
+
−
v_z
$n_a (v_z)$
v_z
$n_b (v_z)$
v_z
$n^* (v_z)$
0
v_z

Figure 7

où

$$G^{\pm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(\omega_D-\omega_o)\ f(\omega-\omega_D)}{1+2T_1^* \ B\ \left[\rho^{\pm} f(\omega-\omega_D)+\rho^{\mp}\ f(\omega+\omega_D-2\omega_o)\right]}\, d\omega_D \qquad (I.79)$$

avec $$\omega_D = \omega_o \left(1 \pm \frac{v_z}{C}\right)$$

Nous ne connaissons pas d'expression analytique simple pour $G^{\pm}$ même lorsque f est une forme de Lorentz. La forme de raie doit donc être calculée sur ordinateur pour chaque valeur des paramètres. Nous pouvons néanmoins décrire son allure au moyen de la figure 7. Lorsque ω est assez éloigné de ω_o chacun des deux faisceaux interagit avec une classe de populations qui n'est pas perturbée par la présence de l'autre faisceau. Ceci correspond au fait que l'une des deux fonctions f n'est pas résonnante au dénominateur de (I.79) et peut être négligée devant l'autre. Chacun des deux faisceaux ne sature que sa propre absorption et le profil de raie doit être alors très voisin de celui donné par (I.72) :

$$\begin{aligned} G^{+}\ (\omega-\omega_o\,,\rho^{+},\rho^{-}) &\# \ G\ (\omega-\omega_o\,,\rho^{+}) \\ G^{-}\ (\omega-\omega_o\,,\rho^{+},\rho^{-}) &\# \ G\ (\omega-\omega_o\,,\rho^{-}) \end{aligned} \qquad (I.80)$$

Lorsque $\omega=\omega_o$ au contraire, les deux faisceaux interagissent avec les mêmes molécules (celles de vitesse axiale v_z nulle) chacun des faisceaux contribue alors à la saturation de l'absorption de l'autre et leurs effets s'ajoutent :

$$G^{+}\ (\omega=\omega_o\,,\rho^{+},\rho^{-}) = G^{-}\ (\omega=\omega_o\,,\rho^{+},\rho^{-}) = G(\omega=\omega_o\,,\rho^{+}+\rho^{-}) \qquad (I.81)$$

Il en résulte donc pour le coefficient d'absorption de chacun des

faisceaux un creux central dont la profondeur relative est d'autant plus importante que l'intensité de l'autre faisceau est plus grande par rapport à la sienne. La demi-largeur de ce creux est sensiblement la même que celle de la raie homogène γ_2' . En effet bien que cette largeur intervienne deux fois (par l'intermédiaire de la largeur des creux dans $n^*(v_z)$ et par celui de la largeur de la raie d'interaction avec les molécules de ces creux au numérateur de (I.79)) il faut tenir compte du fait que la vitesse de déplacement des creux l'un vers l'autre est double de leur vitesse propre (comme pour un objet et son image dans un miroir fixe). Nous appelerons le creux central dans le coefficient d'absorption un pic d'absorption saturée et son utilisation permet à la spectroscopie d'absorption de s'affranchir de l'élargissement Doppler du premier ordre.Un milieu gazeux soumis à deux ondes monochromatiques de même fréquence et de directions opposées et possédant une raie d'amplification élargie par effet Doppler est une situation qui s'est naturellement présentée aux physiciens avec le laser à gaz à basse pression. Le creux central que manifeste dans ces conditions le coefficient d'amplification se répercute sur la puissance de sortie du laser qui présentera donc un creux analogue connu sous le nom de Lamb dip. C'est en effet à W.E. LAMB que revient le mérite d'avoir prévu théoriquement ce phénomène [5]. La spectroscopie d'absorption saturée n'est que la transposition évidente du phénomène de Lamb dip en spectroscopie d'absorption.

La première théorie de Lamb, bien qu'utilisant le formalisme de la matrice densité, fournit un résultat que nous pouvons retrouver au moyen des résultats qui précèdent, à condition de supposer comme Lamb le paramètre de saturation inférieur à l'unité.

On peut alors développer (I.79) au premier ordre en fonction de $\rho^{\pm}$

$$G^{\pm} \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D-\omega_o)\; f(\omega-\omega_D)d\omega_D - 2T_1^* B\rho^{\pm}\int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D-\omega_o)f^2(\omega-\omega_D)d\omega_D$$
$$- 2T_1^* B\rho^{\mp}\int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D-\omega_o)f(\omega-\omega_D)f(\omega+\omega_D-2\omega_o)d\omega_D \qquad (I.82)$$

Toujours pour comparer les résultats avec ceux de la théorie de Lamb nous nous placerons dans l'approximation où la largeur γ_2 est très faible devant la largeur Doppler (cas limite de l'élargissement Doppler pur). On peut alors sortir la forme de Gauss F des intégrales de (I.82)

$$G^{\pm} \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D} \exp -\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\,\omega_D}\right)^2 \left\{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega-\omega_D)d\omega_D - 2T_1^* B\rho^{\pm}\int_{-\infty}^{+\infty} f^2(\omega-\omega_D)d\omega_D \right.$$
$$\left. - 2T_1^* B\rho^{\mp}\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega-\omega_D)f(\omega+\omega_D-2\omega_o)d\omega_D \right\} \qquad (I.83)$$

soit en utilisant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega-\omega_D)d\omega_D = 1\,, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} f^2(\omega-\omega_D)d\omega_D = \frac{T_2}{2\pi}$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega-\omega_D)f(\omega+\omega_D-2\omega_o)d\omega_D = \frac{1}{2}\, f(\omega-\omega_o) \qquad (I.84)$$

$$G^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D} \exp -\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2 \left[1 - \frac{T_1^* T_2 B\rho^{\pm}}{\pi} - T_1 B\rho^{\mp} f\,(\omega-\omega_o)\right] \qquad (I.85)$$

où le premier terme représente le profil Doppler non perturbé par la saturation, le deuxième terme représente la saturation de l'absorption de chaque faisceau par lui-même et le troisième terme représente le pic d'absorption saturée. On retrouve avec les deux premiers termes le développement au premier ordre en $\rho/\rho_S(o)$ de la formule (I.76). Le profil Doppler étant large par rapport à la réponse homogène nous pouvons remplacer la fonction de Gauss par sa valeur au centre pour l'expression de la forme du pic d'absorption saturée :

$$\Delta G^{\pm} = -\frac{1}{2} F(o) \frac{\rho^{\mp}}{\rho_S(o)} \frac{1}{1+T_2^2(\omega-\omega_o)^2} \qquad (I.86)$$

Nous trouvons bien pour le profil de ce pic la forme de raie homogène de $\frac{1}{2}$ largeur T_2^{-1}. Rappelons que cette expression n'est valable que si $\rho/\rho_S(o) \ll 1$ ce qui explique que l'élargissement par saturation soit absent de cette expression. A cet ordre d'approximation l'amplitude du pic est proportionnelle à B^2 c'est-à dire à la puissance quatrième du moment de transition, alors qu'une raie d'absorption classique ne fait intervenir que le carré de cette grandeur.

L'approximation d'une largeur homogène négligeable devant la largeur Doppler n'est pas nécessaire au calcul de la forme du pic d'absorption saturée et nons montrons dans l'annexe III comment on peut faire ce calcul sans faire cette hypothèse (en fait on aura intérêt à utiliser la formule plus générale (I.79)).

On obtient pour la forme de ce pic :

$$\Delta G^{\pm} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D} \frac{\rho^{\mp}}{\rho_S(o)} \frac{\gamma_2^2}{\gamma_2^2 + (\omega-\omega_o)^2} \left[\mathrm{Re}\; w\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D} + i\,\frac{\gamma_2}{\Delta\omega_D}\right) \right.$$

$$\left. + \frac{\gamma_2}{(\omega-\omega_o)}\; \mathrm{Im}\; w\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D} + i\,\frac{\gamma_2}{\Delta\omega_D}\right) \right] \qquad (I.87)$$

qui se ramène à (I.86) dans le cas limite du profil Doppler pur.

3 - Intégration des équations de transfert radiatif

Si nous négligeons l'émission spontanée, l'équation de transfert radiatif pour chacune des deux ondes de direction $+\hat{K}$ et $-\hat{K}$ prend la forme très simple :

$$\frac{\partial \rho^{\pm}}{\partial z} = \mp\, \alpha^{\pm}(\omega-\omega_o\,, \rho^+, \rho^-)\, \rho^{\pm} = \mp\, \frac{\hbar\omega}{c}\, B\, n_o^*\; G^{\pm}(\omega-\omega_o\,, \rho^+, \rho^-)\rho^{\pm} \qquad (I.88)$$

où l'axe z est toujours pris suivant la direction $+\hat{K}$. Désignons par z_o et z_1 les cotes des extrémités de la cuve de longueur $\ell = z_1 - z_o$ enfermant le gaz.

Les équations (I.88) ont pour intégrales formelles :

$$\rho^+(z) = \rho^+(z_o)\, \exp\left\{ -\int_{z_o}^{z} \alpha^+\left[\omega-\omega_o\,, \rho^+(z), \rho^-(z)\right] dz \right\} \qquad (I.89)$$

$$\rho^-(z) = \rho^-(z_1)\, \exp\left\{ +\int_{z_1}^{z} \alpha^-\left[\omega-\omega_o\,, \rho^+(z), \rho^-(z)\right] dz \right\} \qquad (I.90)$$

En portant ces solutions formelles dans les équations (I.88) nous obtenons un système de deux équations intégro-différentielles couplées qu'on ne sait pas résoudre dans le cas général autrement que par un calcul sur ordinateur. Nous pouvons néanmoins poursuivre les calculs avec certaines approximations : nous supposerons tout d'abord l'intensité de l'une des deux ondes assez faible pour ne saturer l'absorption que de façon négligeable. Choisissons pour l'onde forte la direction $+\hat{K}$. L'équation différentielle à laquelle satisfait ρ^+ ne contient plus ρ^- . Nous nous placerons de plus dans l'approximation de l'élargissement Doppler pur. Cette équation s'écrit alors :

$$\left[1 + \frac{\rho^+}{\rho_S}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\rho^+} \frac{\partial \rho^+}{\partial z} = - \alpha_o \tag{I.91}$$

qui intégré entre z_o et z s'écrit :

$$\left[\log \frac{\left(1+ \frac{\rho^+}{\rho_S}\right)^{\frac{1}{2}} -1}{\left(1+ \frac{\rho^+}{\rho_S}\right)^{\frac{1}{2}} +1} + 2 \sqrt{1+ \frac{\rho^+}{\rho_S}} \right]_{z_o}^{z} = - \alpha_o(z - z_o) \tag{I.92}$$

Cette équation permet de calculer ρ^+ en chaque point.

Si ω est assez différent de ω_o l'onde de direction $-\hat{K}$ ne subira qu'une absorption linéaire indépendante de ρ^+ :

$$\rho^-(z_o) = \rho^-(z_1) \exp \alpha (\omega - \omega_o) \ell \tag{I.93}$$

Ce faisceau est beaucoup plus absorbé dans la cuve que

le faisceau de forte intensité puisqu'il ne sature pas sa propre absorption. Nous verrons qu'on peut utiliser cette non-réciprocité pour obtenir un meilleur isolement optique lorsque $\omega \neq \omega_o$.

Lorsque $\omega = \omega_o$, cette non-réciprocité disparaît puisque les deux ondes intéragissent avec les mêmes molécules ; c'est à dire que pour le sommet du pic d'absorption saturée le coefficient d'absorption est le même dans les deux directions : (cf formule (I.79))

$$\alpha^+ (\omega = \omega_o , \rho^+) = \alpha^- (\omega = \omega_o , \rho^+) \qquad (I.94)$$

A partir des équations (I,89) et (I,90) il est alors facile de vérifier que :

$$\frac{\rho^-(z_1)}{\rho^-(z_o)} = \frac{\rho^+(z_o)}{\rho^+(z_1)} \qquad (I.95)$$

c'est à dire que nous pouvons calculer l'amplitude du pic d'absorption saturée que présente l'onde de faible intensité à partir de (I.92). La forme exacte du pic nécessiterait la résolution de (I.90) (dans laquelle $\rho^+(z)$ est donné par (I.92)) au moyen d'un calcul sur machine. Si l'absorption est forte on s'attend à un léger affinement du pic d'absorption saturée par suite du caractère non linéaire de l'exponentielle.

4 - Calcul de la puissance de sortie d'un laser à gaz

Bien que l'émission spontanée joue le rôle de source dans l'émission d'un laser, il est possible de calculer sa puissance de sortie en ignorant ce processus, à condition de ne pas

s'intéresser à la largeur de raie d'émission laser (qu'on supposera cependant beaucoup plus fine que la largeur de raie homogène des molécules). On exprimera simplement qu'en régime stationnaire le gain du milieu, saturé par l'énergie lumineuse dans la cavité, équilibre les pertes. Pour éviter une intégration compliquée sur la longueur du laser celui-ci sera idéalisé en supposant les pertes uniformes sur toute sa longueur. On introduira donc un taux de pertes par unité de longueur α_S . La symétrie du laser impose : $\rho^+ = \rho^- = \rho$ et la condition de régime stationnaire s'exprime alors simplement par :

$$\alpha\ (\omega - \omega_o\ , \rho\ , \rho) = \alpha_S \tag{I.96}$$

Plusieurs théories sur la puissance de sortie d'un laser à gaz, rendant compte du phénomène de Lamb dip, ont été développées suivant ces lignes, en particulier par S.WINSBERG [52], P.W.SMITH [53], A.SZÖKE et A.JAVAN [54]. Ces théories ne diffèrent que par les approximations faites pour tirer $\rho(\omega)$ de (I.96).

Si on ne s'intéresse qu'au profil de la puissance de sortie en fonction de ω et non pas à la valeur absolue de cette puissance on pourra éliminer l'un des deux paramètres α_S ou ρ_S dans l'équation (I.96). On remplacera même avantageusement ces deux paramètres par deux autres, faciles à déterminer sur des enregistrements expérimentaux : d'une part la valeur de ρ pour $\omega = \omega_o$ (c'est à dire au creux du Lamb dip) qui servira d'unité pour ρ ; d'autre part la valeur ω_S de ω pour laquelle l'oscillation s'arrête ($\omega_S - \omega_o$ est la demi-largeur de la plage d'oscillation pour un mode du laser). La valeur de $\rho(\omega = \omega_o)$ est définie par :

$$\alpha\ (\omega = \omega_o\ ,\ 2\rho\ (\omega_o)) = \alpha_S \tag{I.97}$$

et celle de ω_S par :

$$\alpha\ (\omega_S - \omega_o\ , o) = \alpha_S \qquad (I.98)$$

L'utilisation des paramètres $\alpha_S\ , \rho_S\ , \rho(\omega_o)\ , \omega_S$ donne beaucoup de souplesse dans la formulation du profil de sortie, et donne lieu à des vérifications expérimentales simples de la cohérence de la théorie. On pourra par exemple étudier la relation entre ω_S et $\rho\ (\omega_o)$: $\alpha\ (\omega_o\ , 2\rho(\omega_o)) = \alpha\ (\omega_S - \omega_o\ , o)$ lorsqu'on fait varier le gain ou les pertes dans la cavité, ou faire varier les pertes dans la cavité de façon connue et étudier la variation de $\rho\ (\omega_o\ )$ et de ω_S en fonction de α_S .

Bien qu'un calcul rigoureux sur ordinateur soit certainement possible à partir de la formule générale (I.96) nous pouvons préciser certains aspects en entrant dans le jeu des approximations. La première approximation consiste à supposer la densité d'énergie dans la cavité assez faible pour nous contenter du développement (I.82) de $G\ (\omega - \omega_o\ , \rho\ , \rho)$ au premier ordre en ρ/ρ_S . La relation (I.96) s écrit :

$$\rho(\omega - \omega_o) = \rho_S \frac{G_o(\omega - \omega_o) - G_S}{\pi\,\gamma_2 \left[I_1(\omega - \omega_o) + I_2(\omega - \omega_o)\right]} \qquad (I.99)$$

où on a posé $G_o(\omega - \omega_o) = G\ (\omega - \omega_o\ , o)$, $G_S = \alpha_S\ \frac{c}{\omega}\ \frac{1}{n_o^* B\hbar}$

et où I_1 et I_2 sont donnés dans l'annexe III.

Nous pouvons éliminer ρ_S et G_S en utilisant $\rho(\omega_o)$ et ω_S :

$$\rho(\omega-\omega_o) = \rho(\omega_o)\ \frac{G_o(\omega-\omega_o)-G_o(\omega_S-\omega_o)}{G_o(\omega_o)-G_o(\omega_S-\omega_o)}\cdot\frac{2\,I(\omega_o)}{I_1(\omega-\omega_o)+I_2(\omega-\omega_o)} \qquad (I.100)$$

où $\quad I(\omega_o) = I_1(\omega=\omega_o) = I_2(\omega=\omega_o)$

Cette expression est équivalente à celle donnée par S.WINSBERG [52] et on se reportera aux profils qu'il a publiés pour différentes valeurs des paramètres $\eta = \frac{\gamma_2}{\Delta\omega_D}$ et $\frac{\omega_S-\omega_o}{\Delta\omega_D}$ en particulier pour constater la disparition progressive du Lamb dip lorsque η augmente.

Un deuxième stade d'approximation consiste à se placer dans le cas limite de l'élargissement Doppler pur. Le profil de Voigt $G_o(\omega-\omega_o)$ est alors remplacé par $F(\omega-\omega_o)$ et les intégrales de convolution I_1 et I_2 sont remplacées par leurs expressions limites (A-III.9) et (A-III.10).

L'expression (I,99) devient :

$$\rho(\omega-\omega_o) = 2\,\rho_S\ \frac{1-X\exp\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2}{1+\frac{\gamma_2^2}{\gamma_2^2+(\omega-\omega_o)^2}} \qquad (I.101)$$

où $X = \sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D\ G_S$ est un paramètre d'excitation.

Cette expression est équivalente à celle obtenue par Lamb [5]. (La différence dans la position de l'exponentielle est due, comme l'ont fait remarquer A.SZÖKE et A.JAVAN [54], à une approximation supplémentaire inutile faite par Lamb). On peut, comme

précédemment, obtenir une expression équivalente, plus utile, en éliminant ρ_S et G_S au profit de $\rho(\omega_o)$ et ω_S :

$$\frac{\rho(\omega-\omega_o)}{\rho(\omega=\omega_o)} = \frac{1-\exp\left[-\frac{(\omega+\omega_S-2\omega_o)(\omega_S-\omega)}{(\Delta\omega_D)^2}\right]}{1-\exp\left[-\left(\frac{\omega_S-\omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2\right]} \cdot \frac{2}{1+\frac{\gamma_2^2}{\gamma_2^2+(\omega-\omega_o)^2}} \qquad (I.102)$$

avec les relations :

$$\omega_S-\omega_o = \Delta\omega_D\left[-\log X\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{et} \quad \rho(\omega_o) = \rho_S(1-X)$$

Si α_c est le taux d'énergie extraite, s'ajoutant aux pertes fixes représentées par α_S , la puissance de sortie du laser pour $\omega=\omega_o$ est d'après (I,101) proportionnelle à :

$$\alpha_c\left[\alpha_o-(\alpha_c+\alpha_S)\right]$$

$$\text{où} \quad \alpha_o = n_o^* B\hbar \frac{\omega}{c} G_o(\omega_o)$$

La courbe de variation de la puissance de sortie en fonction du taux d'énergie extraite est donc une parabole et une énergie maximale est extraite pour $\alpha_c = \frac{\alpha_o-\alpha_S}{2}$

5 - Influence de la diffusion dans l'espace des vitesses

Nous avons déjà mentionné que la perturbation, apportée par le rayonnement à la classe de molécules avec laquelle il interagit directement, pouvait se transmettre aux autres classes de vitesse axiale ; le phénomène de saturation est alors transporté par les collisions élastiques modifiant la vitesse des molécules sans leur faire quitter leur niveau d'énergie. Le problème est tout à fait analogue à celui, déjà rencontré, du couplage entre niveaux d'énergie voisins. Comme dans ce dernier cas, la saturation pour la classe de molécules en interaction directe avec le rayonnement sera rendue plus difficile. De plus nous nous attendons à avoir, à côté du trou créé par interaction directe, une diminution globale de $n^*(v_z)$ pour toutes les classes de vitesse et la figure (6) est remplacée par la suivante

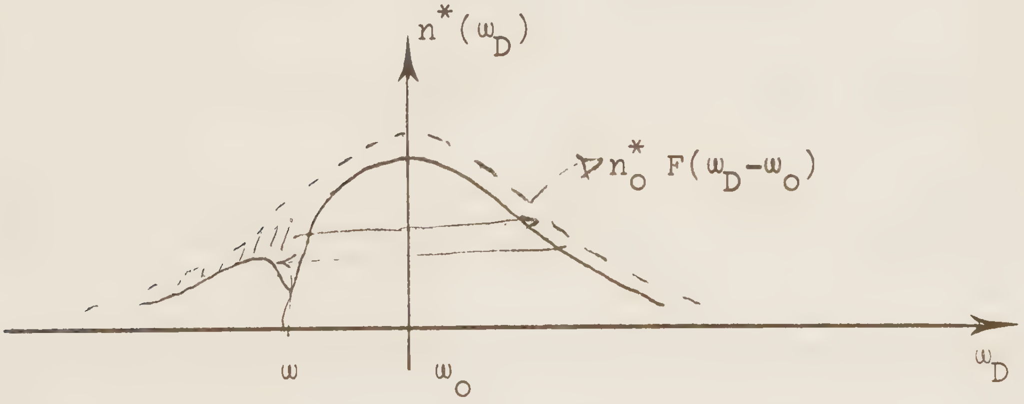


Figure 6 bis

L'absorption d'un faisceau, interagissant avec des molécules de vitesse axiale différente de celles accordées avec le faisceau de saturation sera modifiée. Dans le cas de deux ondes de direction opposée et de même fréquence il y aura donc une légère

saturation mutuelle de l'absorption en dehors du pic d'absorption saturée.

Cet effet peut être décrit en complétant, pour chaque niveau, l'équation d'évolution de la classe de populations $n_i(\vec{v})$ par un terme de couplage phénoménologique :

$$\frac{\partial n_i(\vec{v})}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(\vec{v}\,',\vec{v})\, n_i(\vec{v}\,')\, d\vec{v}\,' - n_i(\vec{v}) \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(\vec{v},\vec{v}\,')\, d\vec{v}\,' \qquad (I.104)$$

où le premier terme est un terme source représentant la vitesse de formation des molécules de vitesse $\vec{v}$ à partir des molécules de vitesse $\vec{v}\,'$ appartenant au même niveau, et où le deuxième terme est un terme de destruction représentant le processus inverse. On peut supposer que les molécules perdent la mémoire de leur vitesse initiale (approximation dite des collisions fortes) et on écrira pour respecter le principe du bilan détaillé :

$$C_i(\vec{v}\,', \vec{v}) = C_i\ F(v_x)\ F(v_y)\ F(v_z) \qquad (I.105)$$

L'expression précédente (I.104) s'écrit alors :

$$\frac{\partial n_i(\vec{v})}{\partial t} = C_i\ F(v_x)\ F(v_y)\ F(v_z) \int_{-\infty}^{+\infty} n_i(\vec{v}\,')\ d\vec{v}\,' - C_i\ n_i(\vec{v}) \qquad (I.106)$$

Ces termes couplent ensemble les équations d'évolution des populations pour toutes les classes de vitesse. La solution rigoureuse du problème est possible mais longue et complexe et pour alléger l'exposé nous nous contenterons d'un traitement simplifié.

Dans le cas de deux faisceaux de direction $+\hat{K}$ et $-\hat{K}$ seule la quantité $n^*(v_z)$ nous intéresse. Les constantes C_i seront

remplacées par un unique temps de relaxation T_3 pour $n^*(v_z)$:

$$\frac{\partial n^*}{\partial t}(v_z) = -\frac{n^*(v_z)-n_o^*(v_z)}{T_3} + \frac{1}{T_3}\left[F(v_z)\int_{-\infty}^{+\infty} n^*(v_z')dv_z' - n_o^*(v_z)\right] \qquad (I.107)$$

La forme du premier terme nous montre que le temps de relaxation T_3 s'ajoute au temps T_1^* déjà introduit pour les autres processus de relaxation. Pour un calcul rapide du deuxième terme notons que la modification de $n^*(v_z')$ est essentiellement localisée dans les trous créés par le rayonnement et nous pouvons donc en première approximation utiliser le résultat (I.77) obtenu en l'absence de diffusion dans l'espace des vitesses pour calculer l'intégrale de droite. Dans l'approximation d'une saturation faible :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n^*(v_z')dv_z' = \int_{-\infty}^{+\infty} n_o^* F(v_z')dv_z' - 2\left(\frac{1}{T_1^*}+\frac{1}{T_3}\right)^{-1} B n_o^* \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D'-\omega_o) \,.$$
$$\left[\rho^+ f(\omega-\omega_D') + \rho^- f(\omega+\omega_D'-2\omega_o)\right] d\omega_D' \qquad (I.108)$$

La modification attendue du coefficient d'absorption s'exprime alors par :

$$\Delta\alpha(\omega-\omega_o) = $$

$$-2\frac{\hbar\omega}{c} B^2 n_o^* \frac{1}{T_3}\left(\frac{1}{T_1^*}+\frac{1}{T_3}\right)^{-2}\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega-\omega_D)F(\omega_o-\omega_D)d\omega_D \,.$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\rho^+ f(\omega-\omega_D') + \rho^- f(\omega+\omega_D'-2\omega_o)\right] F(\omega_o-\omega_D')d\omega_D'$$
$$= -2\frac{\hbar\omega}{c} B^2 n_o^* \frac{(T_1^{*-1}+T_3^{-1})^{-2}}{T_3}\left[\rho^+ + \rho^-\right] G^2(\omega-\omega_o) \qquad (I.109)$$

Ce signal large s'ajoute au pic d'absorption saturée. Dans l'approximation de l'élargissement Doppler pur c'est un profil

gaussien de largeur $\frac{\Delta\omega_D}{\sqrt{2}}$ dont l'amplitude dépend du rapport de l'efficacité des collisions ne changeant que la vitesse à celle des autres processus de relaxation. Ces collisions restituent un caractère homogène à la raie d'absorption et à son comportement vis à vis de la saturation en détruisant l'anisotropie que crée le rayonnement dans le milieu. Notons que la formule (I.109) est également celle que fournit la théorie de la saturation d'une raie homogène. Ce phénomène de restitution partielle de l'homogénéité de la raie par les collisions ne se manifeste qu'à pression assez élevée (plusieurs centaines de millitorrs). Il a récemment été mis en évidence pour l'absorption par le néon à 6328 Å [55] et pour l'amplification par le gaz carbonique à 10 μ [56].

Nous aurions une destruction de l'anisotropie et une apparition d'un pied Doppler analogues en envoyant un jet moléculaire dans un compartiment à forte pression.

L'étude de ce phénomène constitue donc une méthode de choix pour l'étude des collisions élastiques entre molécules.

6 - Forme réelle des raies d'absorption saturée

La seule considération des populations ne permet pas la détermination des formes de raies. Aussi, dans tout ce qui précède, avons nous été obligés de nous donner une forme de raie homogène $f(\omega - \omega_o)$. Nous n'avons pu en tirer de conclusion pour un ensemble statistique de molécules en mouvement que grâce à la relation (I.52) donnant la transformation de ω_o en ω_D lorsqu'on passe d'un référentiel à l'autre. Nous avons donc implicitement effectué le produit de convolution :

$$f(\omega - \omega_D) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\omega_D - \omega'_o)\, f(\omega - \omega'_o)\, d\omega'_o \qquad \text{(I.110)}$$

où la distribution de Dirac $\delta(\omega_D - \omega'_o)$ exprime la condition de conservation de l'énergie et de l'impulsion (I.52) pour les molécules de vitesse $\vec{v}$ et où la fonction f rend compte essentiellement de la largeur naturelle et de l'influence de l'environnement pour la molécule au repos. Le traitement qui précède souffre de nombreuses faiblesses pour lesquelles nous allons tenter d'apporter des remèdes partiels dans ce paragraphe :

α) - Influence des collisions moléculaires

Il est bien connu que, la perturbation apportée par les collisions avec les autres molécules, lors de l'interaction d'une molécule avec le rayonnement, entraîne en général un élargissement, un déplacement et une asymétrie de la forme de raie. Pour rendre compte de ces phénomènes, le choix de la fonction f , que nous avons limité pour la simplicité de l'exposé à une forme de Lorentz, doit être modifié. (Notons que, indépendamment des collisions, une forme de Van Vleck-Weisskopf serait plus appropriée dans le domaine des grandes longueurs d'onde). Le choix de cette forme dépend de la nature des forces intermoléculaires. Dans le cas de forces de Van der Waals et de collisions non résonnantes on pourra utiliser la forme de raie proposée par Anderson et Talman [57] :

$$f(\omega - \omega_o) = \mathrm{Re} \; \frac{e^{i\varepsilon}}{\gamma_2 - i(\omega - \omega_o - \delta)} \qquad \text{(I.111)}$$

où ε et δ dépendent linéairement de la pression.

Cette forme de raie se prête particulièrement bien aux calculs d'intégrales de convolution que nous avons rencontrées.

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que l'effet des collisions était aussi de modifier la vitesse des molécules

et donc de changer leur fréquence de résonance ω_D . Il y a lieu à cet égard, de distinguer deux types de collisions [54] :

- d'une part les collisions fortes qui modifient suffisamment la vitesse pour que la fréquence de résonance soit rejetée hors de la largeur homogène. L'interaction avec le rayonnement est alors complètement interrompue et l'inverse de la constante de temps correspondante T_3^{-1} doit être ajouté à la partie non-adiabatique de la largeur homogène γ_2 .

- d'autre part les collisions faibles qui modifient assez peu la vitesse des molécules pour que celles-ci continuent à interagir avec le rayonnement, leur fréquence de résonance restant dans les limites définies par la largeur homogène. La vitesse restant sensiblement la même il s'agit cette fois d'une contribution adiabatique (ne modifiant pas la population $n^*(v_z)$) à la largeur de raie. On a encore là une manifestation de la nécessité de définir un état de la molécule par un 4 - vecteur $(E,\vec{p})$. La distinction subtile et apparemment arbitraire entre les deux types de collisions tient à l'existence de la continuité entre les sous-niveaux d'impulsion différente.

On peut introduire l'influence de ce deuxième type de collisions sur la largeur de raie en remplaçant dans le produit de convolution (I.110) la distribution de Dirac par une distribution de largeur finie s . Prenons à titre d'exemple facilement calculable une forme de Lorentz :

$$f(\omega - \omega_D) = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{s}{s^2+(\omega_D-\omega'_o)^2} \frac{\gamma_2}{\gamma_2^2+(\omega - \omega'_o)^2} \, d\omega'_o$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{s+\gamma_2}{(s+\gamma_2)^2+(\omega - \omega_D)^2} \qquad \text{(I.112)}$$

c'est-à-dire que la raie homogène est simplement élargie. On peut donc introduire artificiellement des paramètres qui rendent compte de l'effet des collisions. En fait on n'a pas le droit de traiter indépendamment l'élargissement Doppler et la perturbation due aux collisions : ce sont les mêmes collisions qui affectent les niveaux d'énergie de la molécule et sa vitesse et on doit tenir compte de la corrélation entre les deux effets. En particulier γ_2 et δ dépendent en général de la vitesse des molécules [58]. RAUTIAN et SOBEL'MAN ont montré que cela suffisait pour conférer une asymétrie au Lamb dip [59].

β) - Influence de la distribution spectrale et de la géométrie du rayonnement

Nous avons développé des calculs pour un rayonnement quasi-monochromatique et des faisceaux quasi-parallèles en écrivant :

$$\rho_{\omega'}(\hat{K}') = \delta\,(\omega' - \omega)\left[\rho^{+}\delta\,(\hat{K}' - \hat{K}) + \rho^{-}\,\delta(\hat{K}' + \hat{K})\right]$$

Cette approximation est justifiée dans un laser à gaz où les conditions de pression nécessaires à l'obtention du gain sont telles que le rayonnement peut être considéré comme monochromatique.

En spectroscopie d'absorption saturée des molécules la situation est généralement inversée. La pression du gaz sera rendue aussi faible que possible en allongeant les trajets d'absorption autant que possible. Dans le domaine des grandes fréquences (visible) c'est donc la largeur naturelle proportionnelle à ω^3 qui constituera la limite inférieure des raies d'absorption saturée*. Dans

---

*A condition d'utiliser un laser à gaz comme source ; avec les lasers à colorants on est encore limité par la largeur spectrale de la source.

le domaine infrarouge on est encore loin d'atteindre cette limite qui se situe entre quelques dizaines et quelques centaines de hertz. Dans ce domaine la véritable limitation inférieure redevient une sorte de "fonction d'appareil" déterminée par la largeur spectrale et la géométrie des faisceaux lumineux. La largeur spectrale de la source doit être prise en considération dans le cas d'un laser fonctionnant en impulsion ou d'un laser à solide semiconducteur. La géométrie du faisceau est le seul facteur important dans le cas d'un laser à gaz bien construit.

La distribution spectrale et la géométrie du rayonnement interviennent à deux niveaux distincts :

- tout d'abord au niveau de la sélection des molécules c'est à dire de la formation du creux dans la distribution $n^*(\vec{v})$ entièrement décrite par la formule (I.58) ;

- ensuite au niveau de la détection de ce creux lorsqu'on intègrera l'équation de transfert radiatif sur les distributions spectrale et angulaire du faisceau de détection.

Nous discuterons successivement ces deux points. Nous nous placerons pour simplifier dans le cas où le gaz n'est soumis qu'à un seul faisceau intense de direction moyenne $+\hat{K}$. Nous supposerons de plus que ce faisceau possède une distribution spectrale $\varphi(\omega'-\omega)$ et une distribution angulaire $\chi(\hat{K}'-\hat{K})$ indépendantes :

$$\rho_{\omega'}(\hat{K}') = \rho^+ \varphi^+(\omega'-\omega)\ \chi^+(\hat{K}'-\hat{K})$$

La formule (I.58) s'écrit :

$$n^*(\vec{v}) = \frac{n_o^*(\vec{v})}{1+2T_1^* B\rho^+ \int \varphi^+(\omega'-\omega)\ \chi^+(\hat{K}'-\hat{K})\, f\left[\omega'-\omega_o\left(1+\frac{\vec{K}.\vec{v}}{c}\right)\right] d\omega'\, d\hat{K}'}$$

L'intégration sur ω' ne pose aucune difficulté et on écrira

$$f'^{+}\left[\omega-\omega_o\left(1+\frac{\hat{K}'.\vec{v}}{c}\right)\right]=\int\varphi^{+}(\omega'-\omega)\ f\left[\omega'-\omega_o\left(1+\frac{\hat{K}.\vec{v}}{c}\right)\right]d\omega'$$

Une largeur spectrale finie de la source est donc équivalente à un élargissement de la raie homogène.

L'intégration sur $\hat{K}'$ est plus délicate. L'axe z étant choisi suivant la direction $\hat{K}$, et $\hat{K}'$ étant unitaire nous avons :

$$\hat{K}'.\vec{v} = \sqrt{1 - K_x'^2 - K_y'^2}.v_z + K_x' v_x + K_y' v_y$$

On écrira $\chi^{+}(\hat{K}'-\hat{K}) = \xi^{+}(K_x')\ \eta^{+}(K_y')$ et on effectuera les intégrations successives sur K_x' et K_y'. Si K_x' et K_y' restent très faibles devant l'unité on fera l'approximation :

$$\hat{K}'.\vec{v}\ \#\ v_z + K_x' v_x + K_y' v_y$$

Exprimons par exemple la distribution $n^*(v_z) = \int n^*(\vec{v})dv_x dv_y$ dans laquelle le creux sera le plus marqué. Dans l'approximation d'une saturation faible :

$$n^*(v_z) = n_o^*(v_z) - 2T_1^*B\rho^+ n_o^*(v_z)\int F(v_x)\ F(v_y)\ \ \xi(K_x')\eta(K_y')$$

$$f'\left[\omega-\omega_o\left(1+\frac{v_z+K_x' v_x+K_y' v_y}{c}\right)\right] dK_x'\ dK_y'\ dv_x\ dv_y$$

On peut se rendre compte qu'à cause du terme $K_x' v_x + K_y' v_y$ et de la sommation sur les distributions de Maxwell $F(v_x)$ et $F(v_y)$ le creux créé sera élargi par effet Doppler. On peut estimer l'ordre de grandeur de cet élargissement Doppler résiduel. Notons tout d'abord que $K_x' v_x + K_y' v_y$ s'écrit comme le

produit scalaire $\hat{K}'_r \cdot \vec{v}_r$ des parties radiales de $\hat{K}'$ et de $\vec{v}$. Si le faisceau a une symétrie cylindrique on pourra écrire pour la demi-largeur de la distribution en $\hat{K}'_r$,(cf. Annexe I) :

$$\Delta\hat{K}'_r \sim \frac{\lambda}{w_o}$$

où w_o est le rayon minimum du faisceau.

L'élargissement correspondant au creux sera de l'ordre de :

$$\Delta\omega = \frac{\omega_o}{c} |\Delta\hat{K}'_r| |\overline{v_r}|$$

où $|\overline{v_r}|$ est une valeur moyenne pour $|v_r|$: $|\overline{v_r}| \sim u$.

D'où :

$$\Delta\omega \sim \frac{\lambda}{w_o} \Delta\omega_D = 2\pi \frac{u}{w_o} \quad †$$

Le facteur $\frac{w_o}{\lambda}$ est donc le facteur gagné sur l'élargissement Doppler normal. A taille de faisceau égale il conduit à un élargissement indépendant de la fréquence. Ce facteur sera donc essentiel dans le domaine des hyperfréquences et de l'infrarouge lointain dans lesquels il sera nécessaire d'utiliser des faisceaux de diamètre très important [6] . Il jouera à basse pression dans l'infrarouge moyen et son rôle ne sera supplanté par celui de la largeur naturelle que dans le visible et dans l'infrarouge proche. Comme l'effet Doppler normal, cet élargissement est proportionnel à la vitesse quadratique moyenne des molécules donc à $\sqrt{\frac{T}{M}}$. On pourra donc le réduire en diminuant la température et on aura intérêt à utiliser des molécules aussi lourdes que possible pour obtenir des raies fines, c'est-à-dire que l'effet sera d'autant moins sensible que les molécules se déplaceront moins vite. Il en résulte à pression intermédiaire une dépendance compliquée de

† On retrouve l'inverse de la durée moyenne de traversée du faisceau par les molécules.

la largeur de raie avec la pression. En effet, à forte pression les molécules ne verront pas la variation spatiale du faisceau alors que à basse pression cet effet joue pleinement. On a l'analogue de l'effet Dicke pour l'effet Doppler normal et le paramètre important ici sera le rapport du libre parcours moyen au diamètre du faisceau.

Pour le faisceau de détection l'équation de transfert radiatif s'écrit :

$$\dot{\rho}^{-}_{\omega''}(\hat{K}'') = -\frac{\hbar\omega}{c} B\rho^{-}_{\omega''}(\hat{K}'')\int n^{*}(\vec{v}) f\left[\omega''-\omega_o\left(1+\frac{\hat{K}''\vec{v}}{c}\right)\right]d\vec{v}$$

Si on explicite la distribution spectrale et la dépendance géométrique de ce faisceau par :

$$\rho^{-}_{\omega''}(\hat{K}'') = \rho^{-}\,\varphi^{-}(\omega''-\omega)\,\xi^{-}(K''_x)\,\eta^{-}(K''_y)$$

on obtient par intégration sur ω'' et sur $\hat{K}''$

$$\dot{\rho}^{-} = -\frac{\hbar\omega}{c} B\,\rho^{-}\int n^{*}(\vec{v})\,\Phi^{-}(\omega-\omega_o,\vec{v})\,d\vec{v}$$

où on a posé :

$$\Phi^{-}(\omega-\omega_o,\vec{v}) = \int \varphi^{-}(\omega''-\omega)\,\xi^{-}(K''_x)\,\eta^{-}(K''_y)\,f\left[\omega''-\omega_o\left(1+\frac{\hat{K}''.\vec{v}}{c}\right)\right]d\omega''\,d\hat{K}''$$

et où :

$$\hat{K}''.\vec{v} = -v_z + K''_x v_x + K''_y v_y$$

d'où :

$$\dot{\rho}^{-} = -\frac{\hbar\omega}{c} B\rho^{-} n^{*}_{o}\int F(\vec{v})\,\frac{\Phi^{-}(\omega-\omega_o,\vec{v})}{1+2T^{*}_{1} B\left[\rho^{+}\;\Phi^{+}(\omega-\omega_o,\vec{v}) + \rho^{-}\;\Phi^{-}(\omega-\omega_o,\vec{v})\right]}\,d\vec{v}$$

où :

$$\Phi^+(\omega-\omega_o,\vec{v}) = \int \varphi^+(\omega''-\omega)\,\xi^+(K''_x)\,\eta^+(K''_y)\,f\left[\omega''-\omega_o\left(1+\frac{\hat{K}''.\vec{v}}{c}\right)\right]d\omega''d\hat{K}''$$

et où $F(\vec{v})$ est une notation abrégée pour $F(v_x)\,F(v_y)F(v_z)$.

Au premier ordre la forme du pic d'absorption saturée est donc déterminée par l'intégrale :

$$\int F(\vec{v})\,\Phi^-(\omega-\omega_o,\vec{v})\,\Phi^+(\omega-\omega_o,\vec{v})d\vec{v}$$

au lieu de :

$$\int F(v_z)f(\omega-\omega_o;-v_z)f(\omega-\omega_o,+v_z)\;dv_z$$

c'est-à-dire que la distribution en v_x et v_y réintroduit un élargissement Doppler. Le même formalisme permet facilement de calculer l'élargissement Doppler qu'introduit un décalage angulaire entre le faisceau de saturation et le faisceau sonde .

γ) - Effets relativistes à l'ordre $1/c^2$

Nous avons vu avec les formules (I.55) et (I.56) que l'échange de quantité de mouvement entre les molécules en mouvement et le rayonnement entraînait trois causes de déplacement de la fréquence de résonance à l'ordre $1/c^2$:

- l'effet Doppler du premier ordre tel que $\frac{\Delta\omega_D}{\omega_o} \sim \frac{u}{c} = \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}}$,
- l'effet Doppler du deuxième ordre tel que $\frac{\Delta\omega_H}{\omega_o} \sim \frac{u^2}{2c^2} = \frac{kT}{Mc^2}$,
- l'effet de recul tel que $\frac{\Delta\omega_R}{\omega_o} \sim \frac{\hbar\omega_o}{Mc^2}$.

L'importance relative de ces trois effets dépend donc de la grandeur relative des trois énergies : l'énergie au repos

de la molécule Mc^2, l'énergie d'agitation thermique kT et l'énergie du quantum échangé $\hbar\omega$. L'effet Doppler du deuxième ordre est toujours beaucoup plus faible que l'effet Doppler au premier ordre puisque : $\frac{\Delta\omega_H}{\omega_o} \sim (\frac{\Delta\omega_D}{\omega_o})^2$. L'effet de recul et l'effet Doppler du deuxième ordre jouent dans le rapport $\frac{\hbar\omega}{kT}$. Dans le domaine visible les effets de recul et Doppler transverse sont masqués par la largeur naturelle (la situation ne s'inverse à nouveau qu'en spectroscopie gamma). Dans le domaine des basses fréquences la mise en évidence de ces effets nécessiterait des diamètres de faisceaux prohibitifs pour éliminer l'effet Doppler résiduel du premier ordre. C'est donc dans l'infrarouge moyen et pour des molécules légères que ces effets risquent de jouer un rôle important. Ces effets sont encore masqués par l'effet Doppler résiduel du premier ordre dans les expériences actuelles mais devraient se manifester dans un proche avenir. On peut discuter de ces différents effets en utilisant certaines longueurs caractéristiques :

- le libre parcours moyen ℓ,
- le rayon du faisceau w_o,
- la longueur d'onde thermique de de BROGLIE : $\lambda\!\!\!^{-}_T = \frac{\hbar}{Mu\sqrt{\pi}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi MkT}}$
- la longueur d'onde du rayonnement : $\lambda\!\!\!^{-} = \frac{c}{\omega}$,
- la longueur d'onde associée à la masse M : $\lambda\!\!\!^{-}_c = \frac{\hbar}{Mc}$.

L'effet Doppler du premier ordre s'exprime alors par :

$$\frac{\Delta\omega_D}{\omega_o} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\lambda\!\!\!^{-}_c}{\lambda\!\!\!^{-}_T}.$$

Le paramètre caractérisant l'effet Dicke est $\frac{\ell}{\lambda\!\!\!^{-}}$.

L'effet Doppler résiduel dépend de $\frac{\lambda\!\!\!^{-}}{w_o} \cdot \frac{\lambda\!\!\!^{-}_c}{\lambda\!\!\!^{-}_T}$ et de $\frac{\ell}{w_o}$.

L'effet Doppler du deuxième ordre est proportionnel à

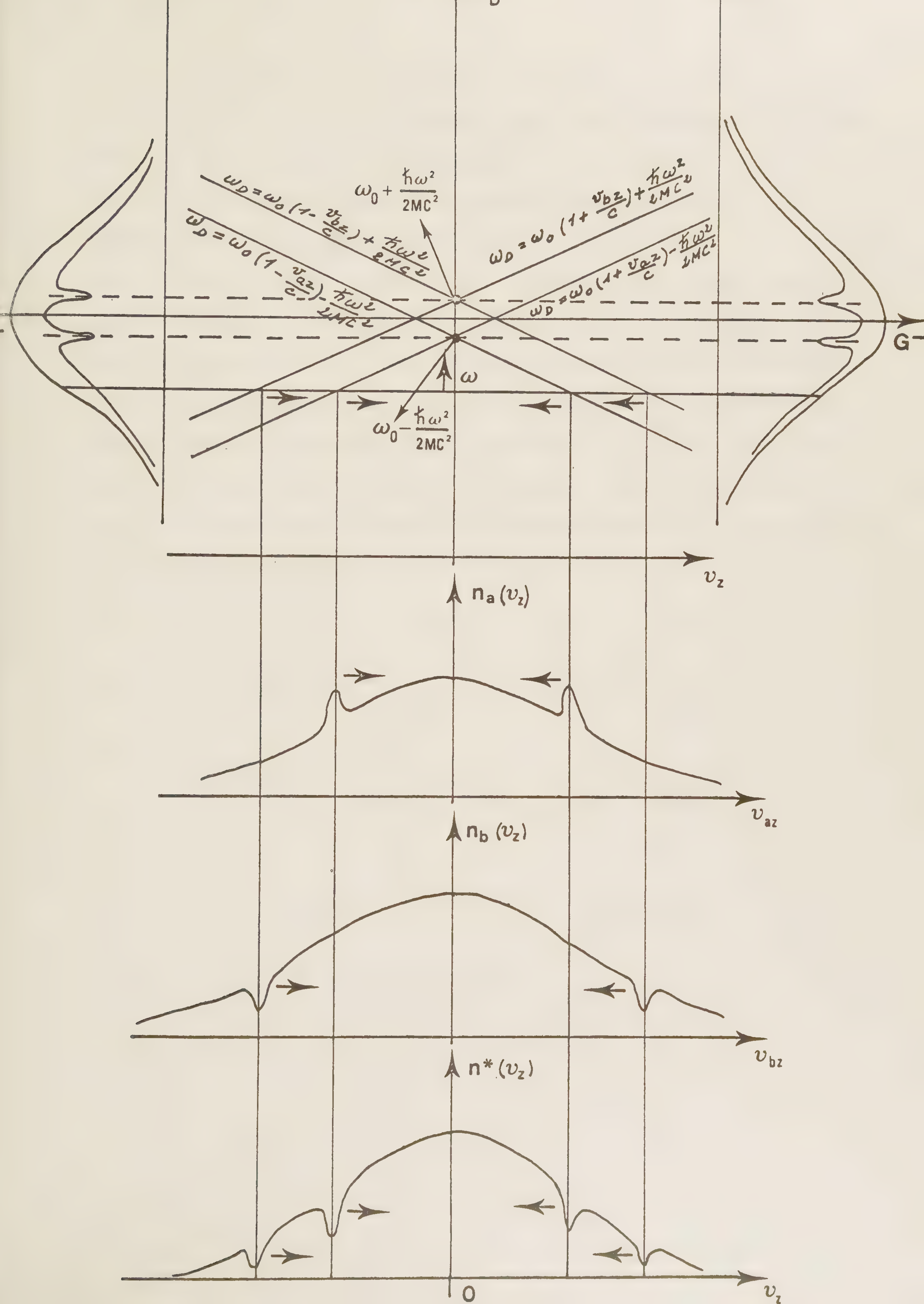
$$\frac{1}{2\pi} \frac{\lambda\!\!\!^{-}_c{}^2}{\lambda\!\!\!^{-}_T{}^2}.$$

L'effet de recul fait intervenir $\frac{\lambda\!\!\!^{-}_c}{\lambda\!\!\!^{-}}$

L'introduction de l'effet Doppler du deuxième ordre conduit simplement à une intégration sur v_x et v_y comme dans le calcul de l'effet Doppler résiduel du premier ordre. On pourra même raffiner le calcul en tenant compte de la variation de la largeur naturelle dans le repère du laboratoire avec la vitesse des molécules [58] . Les seules possibilités pour supprimer cette cause d'élargissement résident dans l'utilisation d'un effet discriminateur vis-à-vis du module de la vitesse des molécules : jet monocinétique ou effet Ramsey [60].

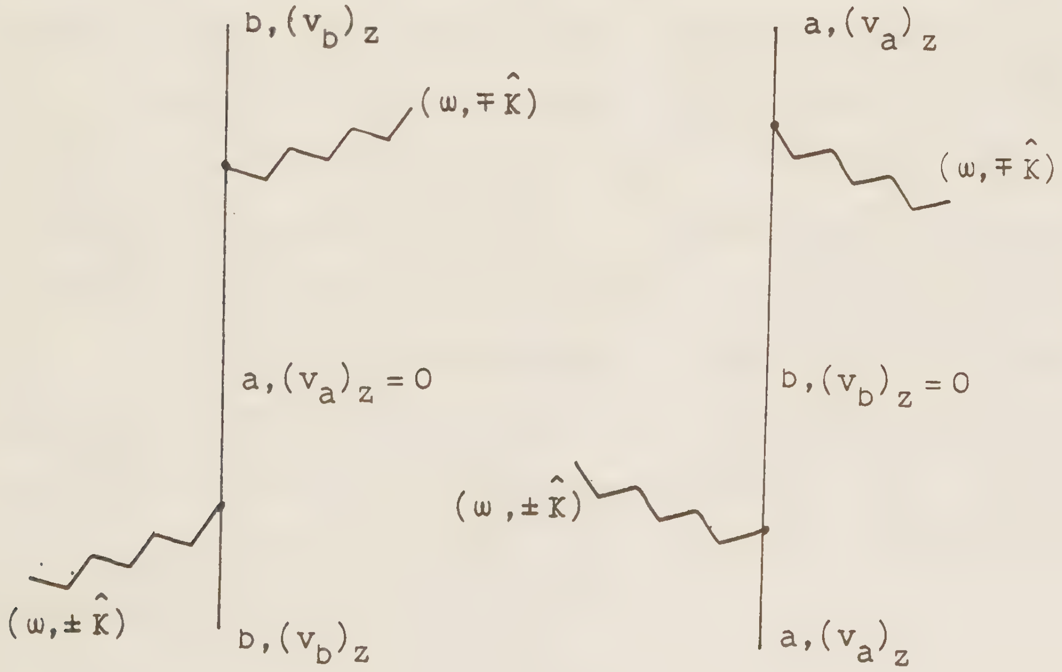
Pour traiter l'effet de recul, on doit, par suite de l'existence de deux conditions de résonance (I.55), expliciter les contributions du niveau supérieur et du niveau inférieur, c'est-à-dire revenir aux variables $n_a(\vec{v})$ et $n_b(\vec{v})$ au lieu de la simple variable $n^*(\vec{v})$. La même difficulté s'est déjà présentée pour le problème de la diffusion dans l'espace des vitesses. Nous nous contenterons, encore ici, d'un traitement qualitatif en observant que dans la figure 7 , chacune des droites décrivant la relation (I.52) doit être remplacée par un système de deux droites relatives à chacun des deux états a et b et correspondant aux relations (I.55,1) et (I.55,2), (fig. 8).

On obtient donc deux points de croisement correspondant respectivement aux pics dans l'état supérieur et aux creux dans l'état inférieur, entraînant un dédoublement du pic d'absorption saturée [61] . La profondeur des deux pics peut être différente si les constantes de relaxation sont différentes dans chaque niveau, ce qui peut entraîner une asymétrie de la raie si la structure double n'est pas résolue.



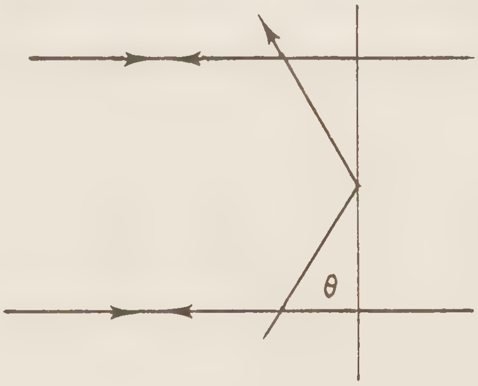
ω
ω_D
ω
ω_D = ω_0 (1 - v_bz/c) + ħω²/2MC²
ω_D = ω_0 (1 - v_az/c) - ħω²/2MC²
ω_0 + ħω²/2MC²
ω_D = ω_0 (1 + v_bz/c) + ħω²/2MC²
ω_D = ω_0 (1 + v_az/c) - ħω²/2MC²
G
ω
ω_0 - ħω²/2MC²
v_z
n_a (v_z)
v_az
n_b (v_z)
v_bz
n* (v_z)
0
v_z

Il est bien connu en spectroscopie gamma que la raie d'émission et la raie d'absorption ont des fréquences qui diffèrent de $\frac{\hbar\omega^2}{Mc^2}$ et que indépendamment de l'effet Mössbauer, l'absorption résonnante peut être obtenue grâce à un effet Doppler compensant ce décalage en déplaçant soit la source, soit l'absorbant. C'est le même processus qui opère ici. Les mêmes molécules (appartenant à un niveau donné) sont capables d'interagir avec les deux faisceaux si elles peuvent absorber un quantum suivant une direction et le réémettre dans l'autre ou vice-versa. Cette double condition de résonance ne peut être satisfaite que grâce à un effet Doppler vis-à-vis de l'une des deux ondes. On est conduit à attribuer aux molécules responsables de la formation des pics les deux diagrammes :



Un bilan d'impulsion et d'énergie sur ces diagrammes conduit à la conclusion que ces molécules ne conservent pas une vitesse axiale $v_z = 0$ mais sont réfléchies par les plans d'onde suivant la loi:

$$2 \frac{\lambda\!\!\!^-}{2} \sin\theta = \lambda\!\!\!^-_{mol}$$



où :

$$\lambda\!\!\!^-_{mol} = \frac{\hbar}{m|\vec{v}|}$$

Cette remarque souligne d'une part la très profonde analogie qui existe entre la spectroscopie d'absorption saturée et l'effet Kapitza-Dirac [62] pour l'effet Compton stimulé des électrons, et suggère d'autre part une approche diagrammatique de la spectroscopie d'absorption saturée suivant les lignes déjà utilisées pour le calcul d'autres susceptibilités non linéaires [63] . Enfin on pourrait envisager d'utiliser la déflection des molécules par le rayonnement pour détecter les pics d'absorption saturée.

Notons que les échanges de quantité de mouvement entre les molécules et le rayonnement peuvent s'écrire sous forme de règles de sélection d'une manière analogue à celle utilisée pour les échanges de moment angulaire. Pour cela il suffit d'introduire le vecteur :

$$\vec{\Pi} = \frac{c}{\omega} \frac{\vec{p}}{\hbar}$$

La relation (I.53) s'écrit :

$$\Delta\pi_z = \pm 1 \ , \ \Delta\pi_x = 0 \qquad \Delta\pi_y = 0$$

où l'axe z est suivant $\hat{K}$ et où, par le symbole Δ, nous entendrons la différence de π_z entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de la molécule. De sorte que :

- pour l'absorption d'un quantum $(\omega, +\hat{K})$: $\Delta\pi_z = -1$,
- pour l'émission d'un quantum $(\omega, +\hat{K})$: $\Delta\pi_z = +1$,
- pour l'absorption d'un quantum $(\omega, -\hat{K})$: $\Delta\pi_z = +1$,
- pour l'émission d'un quantum $(\omega, -\hat{K})$: $\Delta\pi_z = -1$,
- pour l'absorption d'un quantum suivant une direction suivie de sa réémission dans la même direction $\Delta\pi_z = 0$,
- pour l'absorption d'un quantum suivant une direction suivie de sa réémission dans la direction opposée ou pour le processus inverse : $\Delta\pi_z = \pm 2$.

Notons que pour $\Delta\pi_z > 2$ les décalages Doppler $\frac{\hbar\omega}{Mc^2}\pi_z$ s'accumulent et l'interaction ne peut plus avoir lieu.

IV - CONCLUSION

Ce premier chapitre est fondé sur trois équations portant sur des amplitudes : l'équation de transfert radiatif pour l'intensité lumineuse et les deux équations cinétiques pour les populations des deux niveaux en interaction avec le rayonnement. Ceci nous a permis de décrire dans un langage simple, inspiré de la thermodynamique, les principales caractéristiques de la spectroscopie d'absorption saturée. Le succès de cette description tient

au fait que le phénomène de Lamb dip est essentiellement un effet de modification des populations. On fabrique,à partir d'un système désordonné de molécules se dirigeant dans toutes les directions,un système plus ordonné simulant un jet moléculaire. Cette diminution de l'entropie du système se fait grâce à la possibilité de créer, par une lumière de direction et de fréquence bien déterminées une anisotropie dans la matière au moyen d'un transfert sélectif de quantité de mouvement (tout comme une lumière polarisée y crée une orientation grâce au transfert de moment angulaire).

Ce modèle constitue un guide précieux pour l'intuition mais est incapable de rendre compte de nombreux aspects qui relèvent de la nature ondulatoire du rayonnement et de la matière et dépendent donc de phases. Ne tenir compte que des amplitudes, c'est faire de l'optique en ignorant les phénomènes de battement, de diffraction et d'interférence. L'approche n'est valable que si les phases sont aléatoires. Elle est incapable, comme nous l'avons déjà longuement souligné dans l'introduction de cette thèse, de rendre compte de nombreux phénomènes transitoires et même, en régime stationnaire, de permettre le calcul des profils de raies et d'expliquer des phénomènes aussi importants que l'effet Dicke ou l'effet Ramsey. (Nous avons été obligés de nous donner en particulier la forme de raie homogène). Dès que plusieurs ondes cohérentes de fréquences ou de directions différentes interviennent dans les problèmes d'interaction matière-rayonnement, la possibilité de battements ou d'interférences entraîne celle de pulsations temporelles ou spatiales des populations qui rendent nécessaire un traitement ondulatoire tenant compte des phases. D'autre part nous savons bien qu'en ignorant ces phases nous sommes incapables,

autrement que par des raisonnements artificiels* de rendre compte de la dispersion (et a fortiori de la dispersion saturée). Dans les deux chapitres suivants nous montrerons les lignes d'une approche plus rigoureuse en traitant molécules et rayonnement comme des systèmes oscillants couplés. On complètera les trois équations d'amplitude par trois équations portant sur les phases en partant, pour le champ électromagnétique, des équations de MAXWELL et pour les molécules de l'équation de Schroedinger.

---

* La dispersion s'interprète comme une absorption "virtuelle" suivie d'une émission "virtuelle" entraînant une augmentation locale de l'énergie emmagasinée et un ralentissement de l'onde alors que la saturation de l'absorption implique une absorption et une émission réelles.

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET EQUATIONS D'EVOLUTION DU CHAMP ELECTROMAGNETIQUE FOURNI PAR LES LASERS A GAZ

I - INTRODUCTION

Nous consacrerons ce chapitre à l'électromagnétisme des lasers à gaz et plus généralement à l'électrodynamique d'un gaz moléculaire soumis au faisceau issu d'un tel laser. Notre point de départ pour ce chapitre sera l'ensemble des équations de Maxwell pour les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$:

$$\overrightarrow{\text{rot } E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \text{(II.1)}$$

$$\frac{1}{\mu_o} \overrightarrow{\text{rot } B} = \vec{J} + \varepsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \qquad \text{(II.2)}$$

$$\varepsilon_o \text{ div } \vec{E} = \rho \qquad \text{(II.3)}$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \qquad \text{(II.4)}$$

où l'interaction avec la matière est décrite au moyen de la densité de courant totale $\vec{J}$ et d'une charge totale ρ , qui sont des grandeurs macroscopiques développables en termes multipolaires [64] :

$$\vec{J}_{total} = \vec{J}_{conduction} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \overrightarrow{\text{rot } M} + \ldots \qquad \text{(II.5)}$$

$$\rho_{total} \doteq \rho_{conduction} - \text{div } \vec{P} + \ldots \qquad \text{(II.6)}$$

avec la condition de conservation : $\text{div } \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ (II.7)

On utilisera également le quadrivecteur potentiel $(\vec{A},V)$ d'où dérivent les champs :

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \overrightarrow{\text{grad } V} \qquad \text{(II.8)}$$

$$\vec{B} = \overrightarrow{\text{rot } A} \qquad \text{(II.9)}$$

II - REPRESENTATION COMPLEXE DES GRANDEURS ELECTROMAGNETIQUES

La représentation complexe des grandeurs électromagnétiques ne se limite pas au cas des ondes purement monochromatiques. La généralisation de la représentation complexe a été introduite par Gabor sous le nom de signal analytique [65]. Cette représentation s'obtient simplement à partir de l'intégrale de Fourier en supprimant les composantes à fréquence négative et en multipliant par deux les composantes à fréquence positive. En optique, la fréquence porteuse est toujours très élevée et une composante de champ peut toujours s'écrire sous la forme :

$$E^{(r)}(\vec{r},t) = \mathcal{E}(\vec{r},t) \cos [\omega t + \varphi(\vec{r},t)] \qquad \text{(II.10)}$$

où l'amplitude $\mathcal{E}$ et la phase φ varient lentement dans le temps :

$$\frac{1}{\mathcal{E}} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \text{ et } \frac{\partial \varphi}{\partial t} \ll \omega$$

La représentation complexe de $E^{(r)}$ est alors simplement :

$$E(\vec{r},t) = \mathcal{E}(\vec{r},t)\, e^{i[\omega t + \varphi(\vec{r},t)]} \qquad \text{(II.11)}$$

Dans le cas de plusieurs ondes bien séparées en fréquence on écrira :

$$E(\vec{r},t) = \sum_n \mathcal{E}_n(\vec{r},t) \exp i [\omega_n t + \varphi_n(\vec{r},t)] \qquad \text{(II.12)}$$

On peut effectuer par rapport aux coordonnées d'espace $\vec{r}$ la même décomposition que celle que nous venons d'effectuer par rapport à la coordonnée de temps. A partir de l'intégrale de Fourier représentant $E(\vec{r},t)$ comme superposition d'ondes planes on écrira $E(\vec{r},t)$

comme la somme d'une onde de fréquences spatiales k_x , k_y , k_z positives et d'une onde de fréquences spatiales négatives :

$$E(\vec{r},t) = E^+(\vec{r},t) + E^-(\vec{r},t) \qquad \text{(II.13)}$$

Pour une onde quasi-plane on introduira une phase $\theta(\vec{r},t)$ lentement variable dans l'espace :

$$E(\vec{r},t) = \tfrac{1}{2}\mathcal{E}^+(\vec{r},t)\exp i[\omega t - \vec{k}.\vec{r} + \theta^+(\vec{r},t) + \varphi(t)]$$

$$+ \tfrac{1}{2}\mathcal{E}^-(\vec{r},t)\exp i[\omega t + \vec{k}.\vec{r} + \theta^-(\vec{r},t) + \varphi(t)] \qquad \text{(II.14)}$$

où les deux termes représentent deux ondes progressives de directions opposées. Les vecteurs d'onde seront opposés en chaque point et les surfaces d'onde seront les mêmes si :

$$\theta^+ = -\theta^-$$

On peut définir un facteur de reflexion complexe par :

$$\Gamma = \frac{E^-}{E^+} = \frac{\mathcal{E}^-(\vec{r},t)}{\mathcal{E}^+(\vec{r},t)} \exp i\,[2\vec{k}.\vec{r} + \theta^-(r,t) - \theta^+(r,t)] \qquad \text{(II.15)}$$

et un taux d'onde stationnaire par :

$$\text{TOS} = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|} = \frac{\mathcal{E}^+ + \mathcal{E}^-}{\mathcal{E}^+ - \mathcal{E}^-} \qquad \text{(II.16)}$$

Pour une onde purement stationnaire dans l'espace $\theta^+ = -\theta^-$ et $\mathcal{E}^+ = \mathcal{E}^-$ et la partie spatiale $U(\vec{r},t)$ de $E(\vec{r},t)$ est réelle (TOS infini) :

$$E(\vec{r},t) = \mathcal{E}(\vec{r},t)\cos[\vec{k}.\vec{r} + \theta(\vec{r},t)]\exp i\,[\omega t + \varphi(t)]$$

$$= U(\vec{r},t)\exp i\,[\omega t + \varphi(t)] \qquad \text{(II.17)}$$

La phase ne dépendant pas des coordonnées d'espace ne se propage pas*. Au contraire si $\mathcal{E}^+$(ou $\mathcal{E}^-$) est nul l'onde est purement progressive et le T O S est égal à l'unité.

Dans la suite,comme nous ne nous intéressons pas à la propagation d'impulsions,nous supposerons la structure géométrique de l'onde électromagnétique connue à partir des propriétés de la source. Cette source étant un laser dans nos expériences nous allons revenir sur les modes d'émission d'un oscillateur optique.

III - MODES PROPRES D'OSCILLATION DES CAVITES OPTIQUES

La cavité constituée par deux miroirs sphériques est susceptible d'être le siège de modes propres d'oscillation du champ électromagnétique au sens défini par Slater [66]. L'existence de tels modes présentant des pertes par diffraction négligeables malgré la structure ouverte de la cavité a été démontrée en utilisant la nature optique du problème : cavité grande devant la longueur d'onde et onde transverse électrique et magnétique (T E M) permettant d'utiliser la formulation de Fresnel Kirchhoff du principe d'Huygens. En exprimant que la distribution du champ se reproduit identiquement à elle-même (à un facteur complexe constant près) au cours des réflexions successives sur les deux miroirs on tombe sur des équations intégrales (qu'on peut résoudre soit numériquement [67] soit par des solutions analytiques approchées [68]) dont les fonctions propres sont les modes cherchés. Si on néglige les pertes par diffraction on peut donc ne pas tenir compte du caractère

---

(*) En toute rigueur nous ne devrions pas non plus avoir de propagation de l'amplitude et nous devrions séparer les variables $\vec{r}$ et t dans U : $U(\vec{r},t) = \mathcal{E}(t)\, U(\vec{r})$.

fini du diamètre des miroirs qui pose un problème de conditions aux limites inextricable.

Le champ électromagnétique pourra être bien représenté par la superposition d'un nombre limité de modes propres de la cavité fictive fermée en prolongeant les miroirs. Les modes propres de la cavité sont les fonctions propres de l'opérateur $\overrightarrow{\text{rot rot}}$ (cf Annexe V)

$$\overrightarrow{\text{rot rot}\ U_n} = k_n^2 \ \vec{U}_n$$

soit comme $\quad \text{div}\ \overrightarrow{U_n} = 0$

$$\Delta \vec{U}_n + k_n^2 \vec{U}_n = 0$$

La résolution de cette équation, avec les conditions aux limites imposées par deux miroirs sphériques illimités a été effectuée par Kogelnik et Li [69] et nous supposerons donc dans la suite la structure de ces modes parfaitement connue.

Rappelons qu'on trouve d'une part, des modes dits axiaux notés TEM_{00q}, dont la distribution d'énergie a la symétrie de révolution autour de l'axe du laser et dont la séparation en fréquence est $\frac{c}{2d} = \nu_o$ (c vitesse de la lumière dans le vide, d longueur de la cavité) et d'autre part, des modes d'ordre supérieur non axiaux notés TEM_{mnq} pour lesquels les pertes par diffraction sur les bords des miroirs sont sensiblement plus grandes que pour les modes axiaux. En coordonnées cartésiennes, une composante du champ s'écrit pour un mode TEM_{mnq} :

$$u(x,y,z) = \text{Re}\ \frac{w_o}{w} H_m\left(\sqrt{2}\ \frac{x}{w}\right) H_n\left(\sqrt{2}\frac{y}{w}\right) \exp\left[-i(kz-\Phi) - (x^2+y^2)\left(\frac{1}{w^2}+\frac{ik}{2R}\right)\right] \qquad \text{(II.18)}$$

où H_m et H_n sont les polynômes d'Hermite d'ordre m et n

$$w(z) = w_o \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_o^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

distance radiale où l'intensité du faisceau tombe à $\frac{1}{e}$ de sa valeur au centre ($w = w_o$ pour $z = 0$).

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi w_o^2}{\lambda z} \right)^2 \right]$$

rayon de courbure des fronts d'onde, infini au point $z = 0$.

$$\Phi(z) = (m + n + 1) \text{ arc tg} \left(\frac{\lambda z}{\pi w_o^2} \right)$$

déphasage par rapport à une onde plane.

La condition de résonance s'écrit :

$$\frac{\nu}{\nu_o} = (q+1) + \frac{1}{\pi} (m+n+1) \text{ arc cos} \sqrt{\left(1 - \frac{d}{R_1}\right)\left(1 - \frac{d}{R_2}\right)} \qquad \text{(II.19)}$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure des miroirs constituant la cavité de longueur d.

En supposant l'onde polarisée rectilignement on prendra

$$E_x = u E_o \quad E_y = 0 \quad E_z = 0$$

En fait cette onde ne satisfait pas tout à fait à la condition de transversalité $\text{div} \vec{E} = 0$.

Cette condition s'écrit au premier ordre :

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} - i k E_z = 0$$

On devrait en toute rigueur introduire une faible composante longitudinale

$$E_z = - i \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\partial E_x}{\partial x} \qquad \text{(II.20)}$$

Cette composante est donc négligeable au dehors de points focaux.

IV - METHODE DE SLATER APPLIQUEE AUX CAVITES LASER

Nous allons maintenant considérer le problème de la cavité remplie de matière active, cette dernière étant décrite par la polarisation macroscopique $\vec{P}\,(\vec{E},\vec{r},t)$ qu'elle acquiert sous l'influence du champ $\vec{E}$. Le problème peut être traité de plusieurs points de vue. La première méthode est une généralisation de celle de Slater [66]. Elle consiste à projeter les équations de Maxwell sur la base de fonctions vectorielles d'espace constitué par l'ensemble des modes de la cavité vide. Les fonctions $\vec{U}_n(\vec{r})$ sont utilisées pour le champ électrique et les fonctions $\vec{V}_n\,(\vec{r})$ pour le champ magnétique (cf. Annexe V).

Formons les combinaisons :

$$- \vec{U}_n.\overrightarrow{\text{rot } H} + \vec{H}.\overrightarrow{\text{rot } U_n} = \text{div}\,(\vec{U}_n \wedge \vec{H})$$

$$- \vec{V}_n.\overrightarrow{\text{rot } E} + \vec{E}.\overrightarrow{\text{rot } V_n} = \text{div}\,(\vec{V}_n \wedge \vec{E})$$

Il vient :

$$\text{div}\,(\vec{U}_n \wedge \vec{H}) = - \vec{U}_n \left[\vec{J} + \varepsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\right] + \vec{H} \,.\, k_n \vec{V}_n$$

et

$$\text{div}\,(\vec{V}_n \wedge \vec{E}) = \vec{V}_n \,.\, \mu_o \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \vec{E} \,.\, k_n \vec{U}_n$$

Par intégration sur le volume de la cavité on obtient :

$$\int_S (\vec{U}_n \wedge \vec{H}).\vec{ds} = - \int_v \vec{J}.\vec{U}_n dv - \varepsilon_o \frac{d}{dt} \int_v \vec{E}.\vec{U}_n dv + k_n \int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv$$

$$\text{et} \int_S (\vec{V}_n \wedge \vec{E})\vec{ds} = \mu_o \frac{d}{dt} \int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv + k_n \int_v \vec{E}.\vec{U}_n dv$$

En combinant ces deux équations on trouve :

$$\frac{d^2}{dt^2}\int_v \vec{E}.\vec{U}_n dv + \frac{1}{\varepsilon_o}\frac{d}{dt}\int_v \vec{J}.\vec{U}_n dv + \frac{k_n^2}{\varepsilon_o\mu_o}\int \vec{E}.\vec{U}_n dv =$$

$$+\frac{1}{\varepsilon_o}\frac{d}{dt}\int_S (\vec{H}\wedge\vec{U}_n)d\vec{S} - \frac{k_n}{\varepsilon_o\mu_o}\int_S \vec{E}\wedge\vec{V}_n\, d\vec{S} \qquad \text{(II.21)}$$

et

$$\frac{d^2}{dt^2}\int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv + \frac{k_n^2}{\varepsilon_o\mu_o}\int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv =$$

$$\frac{k_n}{\varepsilon_o\mu_o}\int_v \vec{J}.\vec{U}_n dv - \frac{1}{\mu_o}\frac{d}{dt}\int_S(\vec{E}\wedge\vec{V}_n)\, d\vec{S} - \frac{k_n}{\varepsilon_o\mu_o}\int_S (\vec{H}\wedge\vec{U}_n).d\vec{S} \qquad \text{(II.22)}$$

Nous pouvons comme Lamb [5] grouper les pertes sous forme d'une conductibilité fictive du milieu en posant $\vec{J} = \sigma\vec{E} + \frac{\partial\vec{P}}{\partial t}$. Les intégrales de surface sont alors supposées nulles† et on obtient en posant $k_n^2 = \varepsilon_o\mu_o\,\Omega_n^2$:

$$\frac{d^2}{dt^2}\int_v \vec{E}.\vec{U}_n dv + \frac{\sigma}{\varepsilon_o}\frac{d}{dt}\int_v \vec{E}.\vec{U}_n dv + \Omega_n^2\int_v \vec{E}.\vec{U}_n dv = -\frac{\mu_o}{\varepsilon_o}\frac{d^2}{dt^2}\int_v \vec{P}.\vec{U}_n dv$$

(II.23)

$$\frac{d^2}{dt^2}\int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv + \frac{\sigma_n}{\varepsilon_o}\frac{d}{dt}\int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv + \Omega_n^2\int_v \vec{H}.\vec{V}_n dv = -\frac{k_n}{\varepsilon_o\mu_o}\frac{d}{dt}\int_v \vec{P}.\vec{U}_n dv$$

(II.24)

Remarquons que ces équations ne font intervenir que la partie solénoïdale du champ électrique et de la polarisation.

---

† Ceci revient à supposer les miroirs parfaitement réfléchissants.

Posons pour cette partie solénoïdale :

$$\vec{E}_S = \sum_{n,m} E_{nm}(t)\, e^{i(\omega_n t + \varphi^e_{nm}(t))} \vec{U}_m$$

$$\vec{P}_S = \sum_{n,m} \left[C_{nm}(t) - i\, S_{nm}(t)\right] e^{i(\omega_n t + \varphi^e_{nm}(t))} \vec{U}_m \qquad \text{(II.25)}$$

$$\vec{H} = \sum_{n,m} H_{nm}(t)\, e^{i(\omega_n t + \varphi^h_{nm}(t))} \vec{V}_m$$

où les quantités E_{nm} , C_{nm} , S_{nm} , H_{nm} φ^e_{nm} φ^h_{nm} varient lentement par rapport à la fréquence ω_n .

En portant dans les équations précédentes et en séparant parties réelle et imaginaire on obtient avec les mêmes approximations que Lamb sur les dérivées secondes :

$$\sum_n \left[\frac{dE_{nm}}{dt} + \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{nm}}{\varepsilon_o}\right)E_{nm}\right] e^{i(\omega_n t + \varphi_{nm}(t))} = -\sum_n \frac{\omega}{2\varepsilon_o} S_{nm} e^{i(\omega_n t + \varphi_{nm}(t))} \qquad \text{(II.26)}$$

$$\sum_n \left[\omega_n + \frac{d\varphi^e_{nm}}{dt} - \Omega_m\right] E_{nm} e^{i(\omega_n t + \varphi_{nm}(t))} = -\sum_n \frac{\omega}{2\varepsilon_o} C_{nm} e^{i(\omega_n t + \varphi_{nm}(t))} \qquad \text{(II.27)}$$

Si les fréquences ω_n sont suffisamment éloignées les unes des autres on peut supprimer les sommations et obtenir :

$$\frac{dE_{nm}}{dt} + \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_{nm}}{\varepsilon_o}\right)E_{nm} = -\frac{\omega}{2\varepsilon_o} S_{nm} \qquad \text{(II.28)}$$

$$\left[\omega_n + \frac{d\varphi^e_{nm}}{dt} - \Omega_m\right] E_{nm} = -\frac{\omega}{2\varepsilon_o} C_{nm} \qquad \text{(II.29)}$$

La polarisation n'étant pas linéaire en fonction du champ, un champ électrique E_{nm} oscillant à la fréquence ω_n dans le mode n fera apparaître des composantes S_{nm} et C_{nm} de la polarisation à la fréquence ω_n sur d'autres modes que $\vec{U}_n$. (Dans un laser par suite de la saturation, l'amplification est modulée spatialement ce qui traduit par une déformation du mode par rapport à la cavité vide). Les composantes correspondantes sont fortement amorties tant que ω_n est assez éloigné de Ω_m et on se limitera en général aux termes diagonaux :

$$\frac{dE_n}{dt} + \frac{1}{2}\frac{\sigma_n}{\varepsilon_o} E_n = -\frac{\omega}{2\varepsilon_o} S_n \qquad \text{(II.30)}$$

$$\left[\omega + \dot{\varphi}_n - \Omega_n\right] E_n = -\frac{\omega}{2\varepsilon_o} C_n \qquad \text{(II.31)}$$

On reconnaît les équations utilisées par Lamb pour sa théorie des lasers à gaz.

Le champ électromagnétique en interaction avec un diélectrique ne peut pas être décrit au moyen des seules fonctions $\vec{U}_n$ telles que $\operatorname{div} \vec{U}_n = 0$. Lorsque $\operatorname{div} \vec{E} \neq 0$ il nous faut également tenir compte de la partie irrotationnelle de ce champ telle que $\overrightarrow{\text{rot}}\, E_i = 0$. Les parties solénoïdale $\vec{E}_S$ et irrotationnelle $\vec{E}_i$ du champ électrique satisfont respectivement à :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\, H - \varepsilon_o \frac{\partial \vec{E}_S}{\partial t} = \vec{J}_S \quad \text{(II.32)} \qquad \operatorname{div} \vec{E}_S = \operatorname{div} \vec{J}_S = 0 \quad \text{(II.33)}$$

$$-\varepsilon_o \frac{\partial \vec{E}_i}{\partial t} = \vec{J}_i \quad \text{(II.34)} \qquad \operatorname{div} \vec{E}_i = \frac{\rho}{\varepsilon_o} \quad \text{(II.35)}$$

les deux dernières équations satisfaisant l'équation de continuité :

$$\operatorname{div} \vec{J}_i + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

La partie irrotationnelle du champ dérive d'un potentiel scalaire

$$\vec{E}_i = - \overrightarrow{\text{grad}\ V} \tag{II.37}$$

alors que la partie solénoïdale ne dérive que d'un potentiel vecteur par un choix de jauge convenable (jauge de Coulomb ou jauge transverse) :

$$\vec{E}_S = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \tag{II.38}$$

La partie irrotationnelle $\vec{E}_i$ du champ peut être développée sur une base complète de fonctions irrotationnelles $\vec{W}_n$ (cf Annexe V). Par projection de $\overrightarrow{\text{rot}\ H} = \vec{J} + \varepsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ ou de (II,39) sur cette base on obtient :

$$\int_V \vec{J} \cdot \vec{W}_n \, dv + \frac{d}{dt} \int_V \varepsilon_o \vec{E} \cdot \vec{W}_n \, dv = 0 \tag{II.40}$$

On pourra en écrivant $\vec{J} = \sigma \vec{E} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ décomposer cette équation en deux parties comme pour le champ solénoïdal. Observons que en l'absence de charges libres c'est $- \text{div}\ \vec{P}$ qui joue le rôle de source pour le champ irrotationnel. Ce champ n'existera donc que si la susceptibilité diélectrique présente une hétérogénéïté spatiale. A cause de la saturation et de la variation radiale du champ les intégrales précédentes sont différentes de zéro dans un laser, entraînant une distorsion des modes et une variation de fréquence de résonance par un effet d'autofocalisation ou d'auto-défocalisation. Mais pratiquement ces effets sont négligeables dans le cas des champs faibles et des milieux gazeux rencontrés dans les lasers à gaz.

Le traitement précédent se prête mal au cas d'une onde progressive et nous lui préfèrerons le traitement suivant fondé

sur l'utilisation du vecteur de Poynting complexe. Ce traitement aura de plus l'avantage de conserver des équations du premier ordre par rapport aux coordonnées de temps et d'espace.

V - UTILISATION DU VECTEUR DE POYNTING COMPLEXE [95]

Le but de ce paragraphe est de mettre l'accent sur les échanges d'énergie électromagnétique en optique cohérente grâce à l'utilisation de la notion de puissance complexe. Cette notion est fréquemment utilisée en électrotechnique et pour les micro-ondes mais presque jamais en optique. Elle a pourtant l'avantage de fournir un langage commun à ces différents domaines de l'électromagnétisme. En utilisant la puissance complexe il est possible, sans aucune hypothèse sur la structure des ondes, d'obtenir des relations très générales portant sur des énergies et donc faciles à interpréter. Pour chaque fréquence porteuse on peut définir un vecteur de Poynting complexe par :

$$\vec{R} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}^*}{2\mu_o} \qquad \text{(II.41)}$$

A partir des équations de Maxwell on peut calculer le flux de ce vecteur ou flux de puissance complexe à travers la surface fermée S enfermant le volume V. En séparant parties réelle et imaginaire on obtient deux équations dont la première donne le flux de puissance active et la deuxième le flux de puissance réactive.

$$\mathrm{Re}\int_S \vec{R}.\vec{dS} = \mathrm{Re}\int_v - \frac{\vec{J}^*.\vec{E}}{2}dv - \frac{\partial}{\partial t}\int_v \left(\varepsilon_o\frac{\vec{E}\vec{E}^*}{4} + \frac{1}{\mu_o}\frac{\vec{B}\vec{B}^*}{4}\right)dv \qquad (II.42,1)$$

$$\mathrm{Im}\int_S \vec{R}.\vec{dS} = \mathrm{Im}\int_v - \frac{\vec{J}^*.\vec{E}}{2}dv - 2\omega\int_v \left(\frac{\vec{B}\vec{B}^*}{4\mu_o} - \varepsilon_o\frac{\vec{E}\vec{E}^*}{4}\right)dv$$

$$- \frac{1}{2}\,\mathrm{Im}\int_v \left(\frac{1}{\mu_o}\vec{B}^*\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \varepsilon_o\vec{E}.\frac{\partial\vec{E}^*}{\partial t}\right)dv \quad † \qquad (II.42,2)$$

Si $\vec{J}$ s'écrit simplement $\sigma\vec{E} + \frac{\partial\vec{P}}{\partial t}$ ces équations s'écrivent :

$$\mathrm{Re}\int_S \vec{R}.\vec{dS} = -\int_v \sigma\frac{\vec{E}\vec{E}^*}{2}dv - \omega\,\mathrm{Im}\int_v \frac{\vec{P}^*.\vec{E}}{2}dv - \frac{1}{2}\,\mathrm{Re}\int_v \vec{E}.\frac{\partial\vec{P}^*}{\partial t}dv$$

$$- \frac{\partial}{\partial t}\int_v \left(\frac{1}{\mu_o}\frac{\vec{B}\vec{B}^*}{4} + \varepsilon_o\frac{\vec{E}\vec{E}^*}{4}\right)dv \qquad (II.43,1)$$

$$\mathrm{Im}\int_S \vec{R}.\vec{dS} = +\omega\,\mathrm{Re}\int_v \frac{\vec{P}^*\vec{E}}{2}dv - \frac{1}{2}\,\mathrm{Im}\int_v \vec{E}.\frac{\partial\vec{P}^*}{\partial t}dv$$

$$- 2\omega\int_v \left(\frac{1}{\mu_o}\frac{\vec{B}\vec{B}^*}{4} - \varepsilon_o\frac{\vec{E}\vec{E}^*}{4}\right)dv$$

$$- \frac{1}{2}\,\mathrm{Im}\int_v \left(\frac{1}{\mu_o}\vec{B}^*\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} + \varepsilon_o\vec{E}\frac{\partial\vec{E}^*}{\partial t}\right)dv \qquad (II.43,2)$$

La première équation (II.42) est bien connue et s'interprète comme un bilan d'énergie à long terme (par rapport à la période). C'est une forme générale de l'équation de transfert radiatif.

La deuxième équation (II.42) est aussi un bilan d'énergie mais qui ne porte que sur une période. On peut négliger le troisième terme qui n'apporte qu'une correction à la fréquence si la polarisation du champ ne varie pas dans le temps. On voit que s'il existe un déséquilibre entre les énergies électrique et magnétique moyennes

---

† Dans ces équations les grandeurs sont écrites sous la forme $\vec{E}\,e^{i\omega t}$, $\vec{B}\,e^{i\omega t}$, $\vec{P}\,e^{i\omega t}$.

emmagasinées, ceci se traduit par un flux d'énergie au travers de la surface S . On peut interpréter le premier terme comme l'énergie réactive échangée avec le milieu matériel. Il est intéressant de noter que ces termes sont proportionnels aux valeurs moyennes sur une période du lagrangien du champ et du lagrangien d'interaction. On peut donc en divisant par ω interpréter cette égalité comme un bilan d'action sur une période. Cette équation portera sur la phase, généralisant l'équation d'iconale et on retrouve le lien général entre phase et action. Dans le cas de l'onde stationnaire dans une cavité nous retrouvons les résultats obtenus par la méthode de Slater. Observons d'abord que le théorème de Poynting peut être écrit soit pour le champ total soit pour la seule partie solénoïdale du champ. Le rapport entre l'énergie magnétique et l'énergie électrique peut être tiré de :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\, E = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

pour le mode $\vec{U}_n$, $\vec{V}_n$ de fréquence de résonance ω_n on tire :

$$\frac{W_M}{W_E} = \frac{\omega_n^2}{\omega^2} \qquad \text{(II.44)}$$

En posant $W = W_E + W_M$ pour l'énergie totale emmagasinée on obtient les deux équations :

$$\frac{1}{W}\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\omega}{Q_{total}} = 0 \qquad \text{(II.45)}$$

décrivant les variations d'énergie dans la cavité

et
$$\omega - \omega_n = \frac{1}{2}\,\omega\,\frac{1}{Q'_{total}} \qquad \text{(II.46)}$$

donnant le glissement de fréquence.

Les facteurs de surtension Q_{total} et Q'_{total} sont obtenus en faisant la somme de contributions variées :

$$\frac{1}{Q_{total}} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_{ext}} + \frac{1}{Q_m} \qquad \text{(II.47)}$$

$$\frac{1}{Q'_{total}} = \frac{1}{Q'_{ext}} + \frac{1}{Q'_m} \qquad \text{(II.48)}$$

$\frac{1}{Q_o}$ est l'inverse du coefficient de surtension à vide tenant compte des pertes fixes de la cavité représentées par la conductivité σ :

$$\frac{\omega}{Q_o} = \frac{\int \sigma\, \vec{U}_n \vec{U}_n^{\,*}\, dv}{\int \varepsilon_o\, \vec{U}_n \vec{U}_n^{\,*}\, dv} \simeq \frac{\sigma}{\varepsilon_o} \qquad \text{(II.49)}$$

$\frac{1}{Q_{ext}}$ et $\frac{1}{Q'_{ext}}$ tiennent compte du couplage à travers les miroirs de la cavité. Le flux de puissance complexe à travers les miroirs est obtenu en faisant intervenir l'impédance complexe ζ de ceux-ci (ou leur admittance suivant qu'ils sont métalliques ou diélectriques)

$$\int_S \vec{R} \cdot \vec{dS} = \int_S \zeta\, \frac{\vec{B}\,\vec{B}^{\,*}}{2\mu_o^2}\, dS \qquad \text{(II.50)}$$

l'impédance ζ est liée au coefficient de réflexion complexe

par
$$\zeta = \frac{1-\Gamma}{1+\Gamma}\, Z_o \qquad \text{(II.51)}$$

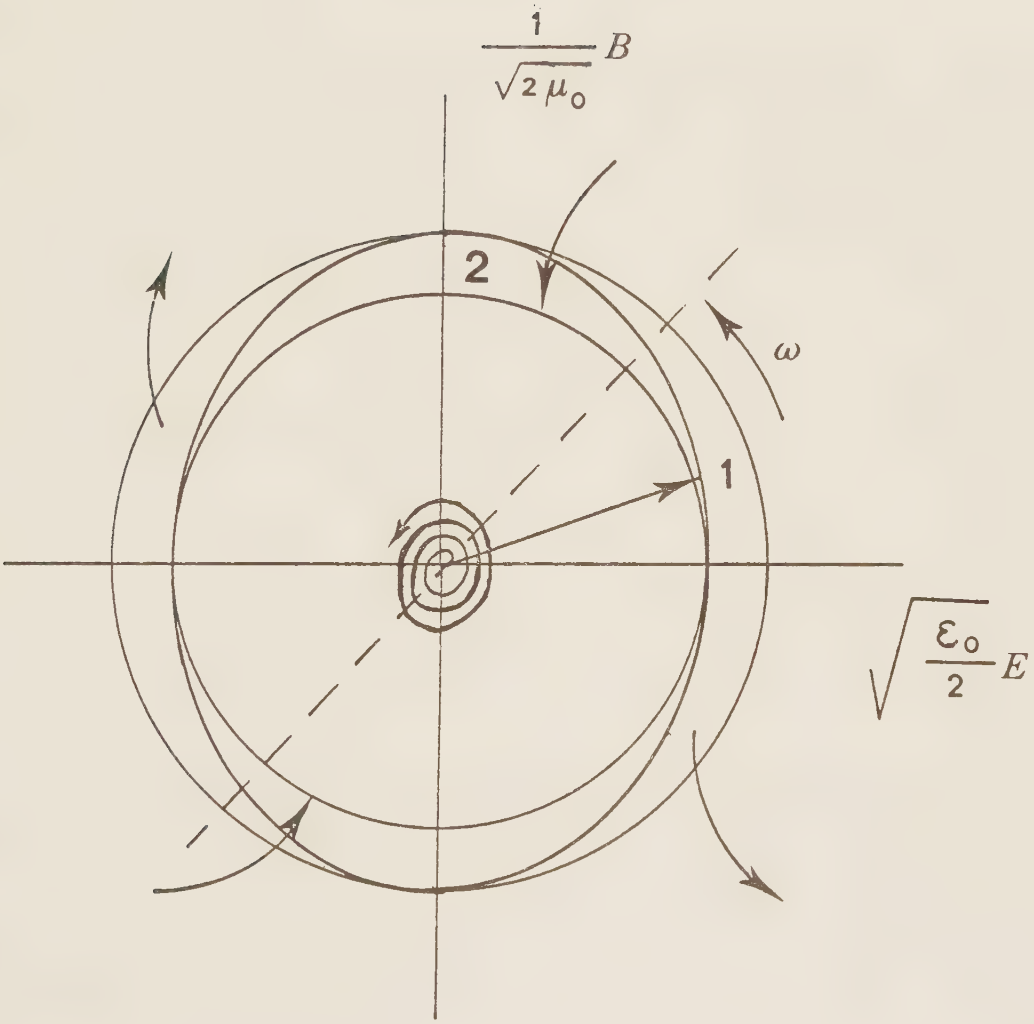


Figure 1

d'où

$$\frac{\omega}{Q_{ext}} = \frac{1}{\mu_o} \frac{\int_S \zeta \vec{V}_n \vec{V}_n^*}{\int_V \vec{V}_n \vec{V}_n^* dv} \simeq \frac{(1-R)c}{2d} \qquad \text{(II.52)}$$

où R est un coefficient de réflexion réel. Une formule analogue est obtenue pour Q'_{ext} en remplaçant la partie réelle ζ' de ζ par sa partie imaginaire ζ'' .

Les coefficients de surtension moléculaires Q_m et Q'_m sont des fonctions non linéaires de l'amplitude du champ électromagnétique calculables après avoir obtenu l'expression de la polarisation par la mécanique quantique :

$$\frac{\omega}{Q_m} = \text{Im} \frac{\int_V \vec{P}^* . \vec{E} \, dv}{\int_V \varepsilon_o \vec{E} \vec{E} \, dv} \qquad \text{(II.53)}$$

et

$$\frac{\omega}{Q'_m} = \text{Re} \frac{\int \vec{P}^* \vec{E}^* dv}{\int_V \varepsilon_o \vec{E} \vec{E}^* dv} \qquad \text{(II.54)}$$

On peut interpréter simplement les échanges d'énergie réactive pour une cavité en considérant l'espace des phases E , B (fig. 1). Le carré du module du rayon vecteur représente l'énergie électromagnétique emmagasinée à un instant donné. L'extrémité de ce rayon vecteur décrit un cycle fermé pour un état stationnaire, avec une vitesse angulaire ω . Pour une cavité parfaite, vide et sans pertes, ce cycle est un cercle. Si on a un couplage, soit avec un diélectrique soit avec une autre cavité, le cercle est aplati puisque l'énergie électrique est différente de l'énergie magnétique. La surface interne au cycle est l'énergie électromagnétique moyenne

emmagasinée W à un facteur 2π près.

Les échanges d'énergie réactive peuvent se voir par les variations de surface balayée au cours de la rotation. Sur l'exemple de la figure 1 , au cours du premier quart de période l'énergie correspondant à la surface marquée 2 , est cédée au champ puis la même énergie est restituée et ainsi de suite. L'énergie réactive apparaît donc comme une énergie effectuant des allers et retours entre deux oscillateurs. Les surfaces marquées 1 et 2 doivent être égales. La valeur moyenne de la puissance réactive sera donc, à un facteur constant près, la différence entre W_M et W_E

La mise en route de l'oscillation, régie par la partie réelle du vecteur de Poynting, peut elle aussi être étudiée sur ce diagramme (spirale représentée sur la figure).

L'un des intérêts de l'utilisation de la puissance complexe réside dans la mise en équations des échanges d'énergie des cavités avec l'extérieur ou lors du couplage de deux cavités. Pour cela, on utilise la notion d'impédance d'onde complexe qui conduit directement à celle de schéma électrique équivalent.

Si nous voulons par exemple étudier le coefficient de réflexion d'une cavité éclairée par le miroir semi-transparent 1

le théorème de Poynting s'écrit :

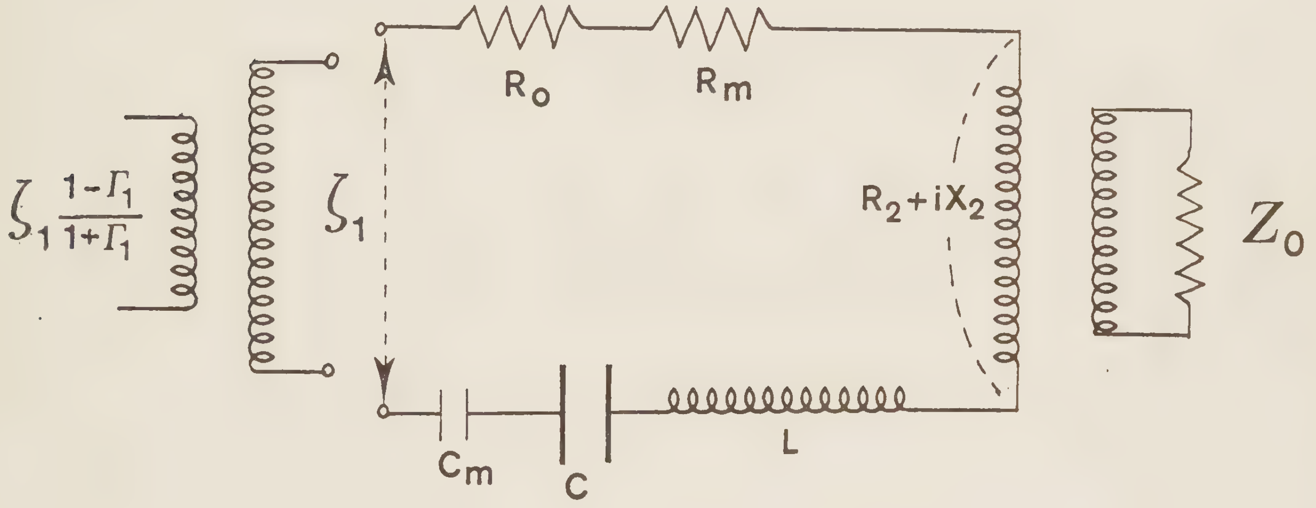
$$\zeta_1 \int_{S_1} \frac{\vec{B}\,\vec{B}^*}{2\mu_o^2}\, dS = \left[\frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_{ext,\,2}}\right]\omega W$$

$$+ 2i\omega\left[W_M - W_E\right] + i\omega\left[\frac{1}{Q'_m} + \frac{1}{Q'_{ext,2}}\right] W \qquad \text{(II.55)}$$

soit pour l'impédance ζ_1 écrite comme somme de résistances et de réactances :

$$\zeta_1 = R_o + R_m + R_2 + i\left[L\omega - \frac{1}{C\omega}\right] + iX_m + iX_2 \qquad \text{(II.56)}$$

Ceci nous conduit au schéma équivalent suivant où les divers paramètres sont calculables connaissant la structure du mode :

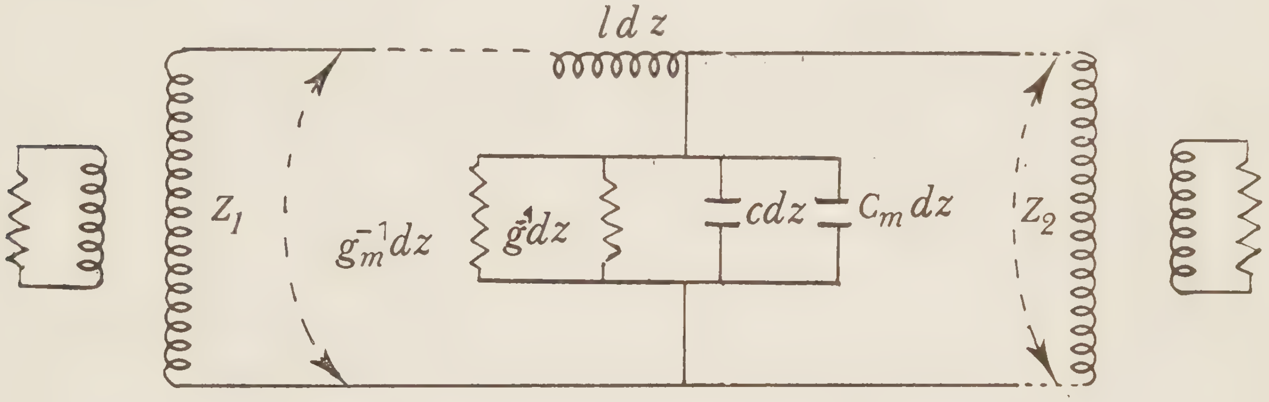


$$R_o = \frac{\omega}{Q_o} \frac{W}{\int_{S_1} \frac{\vec{B}\,\vec{B}^*}{2\mu_o^2} dS} \qquad R_m = \frac{\omega}{Q_m} \frac{W}{\int_{S_1} \frac{\vec{B}\,\vec{B}^*}{2\mu_o^2} dS}$$

$$L = \frac{2W_M}{\int_{S_1} \frac{\vec{B}\,\vec{B}^*}{2\mu_o^2} dS} \qquad R_2 + iX_2 = \frac{1-\Gamma_2}{1+\Gamma_2} Z_o \qquad \text{(II.57)}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{2\omega^2 W_E}{\int_{S_1} \frac{\vec{B}\,\vec{B}^*}{2\mu_o^2} dS} \qquad \frac{1}{C_m} = \frac{\omega^2}{Q'_m} \frac{W}{\int \frac{\vec{B}\,\vec{B}^*}{2\mu_o^2} dS} = -\omega X_m$$

En fait ce schéma ne sera valable qu'au voisinage d'une fréquence de résonance de la cavité et pour représenter celle-ci sur une plus large gamme de fréquences il faut reprendre la théorie de la puissance complexe en ondes progressives ce qui conduit au schéma équivalent constitué par une ligne de transmission à constantes distribuées [96] fermée sur des impédances correspondant aux miroirs.

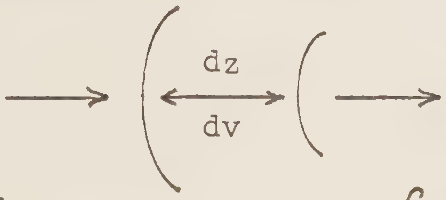


$$Z_1 = Z_c \cdot \frac{Z_c \operatorname{sh}\gamma d + Z_2 \operatorname{ch}\gamma d}{Z_c \operatorname{ch}\gamma d + Z_2 \operatorname{sh}\gamma d} \qquad \text{(II.58)}$$

$$Z_2 = \frac{1 - \Gamma_2}{1 + \Gamma_2} Z_o \qquad \text{(II.59)}$$

Les différents paramètres de la ligne, c'est-à-dire l'impédance caractéristique Z_c et le facteur de propagation γ sont calculables à partir de la structure des modes d'ondes

progressives et des propriétés du milieu[†]:



$$\ell = \frac{\int \frac{B^2}{2\,\mu_o}\,\frac{dv}{dz}}{\int \frac{B^2}{2\,\mu_o^2}\,dS} \simeq \mu_o \qquad\qquad g = \frac{\int \frac{\sigma\,E^2}{2}\,\frac{dv}{dz}}{\int \frac{E^2}{2}\,dS} \simeq \sigma$$

$$c = \frac{\int \frac{\varepsilon_o\;E^2}{2}\,\frac{dv}{dz}}{\int \frac{E^2}{2}\,dS} \simeq \varepsilon_o \qquad\qquad g_m = \frac{\omega\,\mathrm{Im}\int \frac{\vec{P}^*.\vec{E}}{2}\,\frac{dv}{dz}}{\int \frac{E^2}{2}\,dS}$$

$$c_m = \frac{\omega\,\mathrm{Re}\int \frac{\vec{P}^*.\vec{E}}{2}\,\frac{dv}{dz}}{\int \frac{E^2}{2}\,dS} \qquad\qquad \text{(II.60)}$$

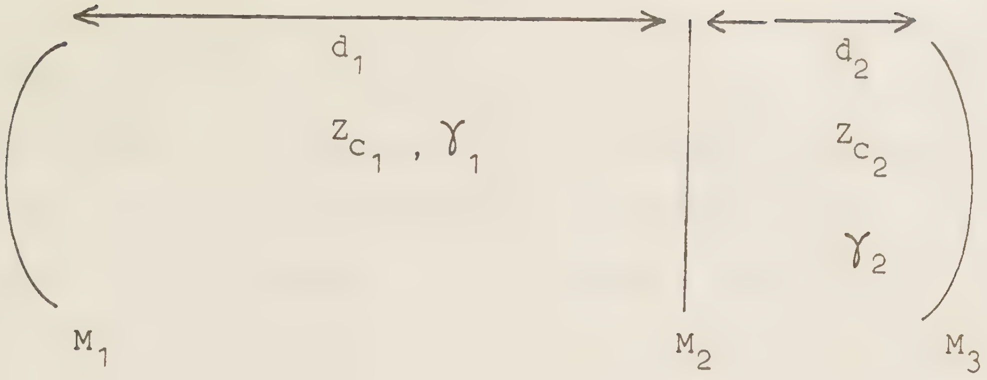
$$Z_c = \left[\frac{i\,\omega\,\ell}{g + g_m + i\,\omega(c + c_m)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma^2 = \left[g + g_m + i\,\omega\,(c + c_m)\right].\,i\,\omega\,\ell$$

On peut traiter le cas de deux cavités couplées de la même façon. Sur la figure la cavité de gauche est par exemple un laser avec un miroir semi-transparent M_2 et M_3 est un troisième miroir externe au laser.

---

† Dans ces formules la quantité $\int \frac{B^2}{2\mu_o^2}\,dS$ joue le rôle du carré de l'intensité électrique et la quantité $\int \frac{E^2}{2}dS$ celui du carré de la différence de potentiel pour le schéma électrique équivalent.



Le théorème de Poynting s'écrit

$$Z_{c_1} \frac{Z_{c_1} \operatorname{sh}\gamma_1 d_1 + Z_{R_1} \operatorname{ch}\gamma_1 d_1}{Z_{c_1} \operatorname{ch}\gamma_1 d_1 + Z_{R_1} \operatorname{sh}\gamma_1 d_1} +$$

$$+ \frac{1-\Gamma_2}{1+\Gamma_2} Z_{c_2} \frac{Z_{c_2} \operatorname{sh}\gamma_2 d_2 + Z_{R_3} \operatorname{ch}\gamma_2 d_2}{Z_{c_2} \operatorname{ch}\gamma_2 d_2 + Z_{R_3} \operatorname{sh}\gamma_2 d_2} = 0 \qquad * \qquad \text{(II.61)}$$

où Z_{c_1} et Z_{c_2} sont les impédances caractéristiques pour les deux cavités, γ_1 et γ_2 les facteurs de propagation correspondants ; les miroirs M_1 et M_3 ont les impédances Z_{R_1} et Z_{R_3} ; le miroir M_2 a un coefficient de réflexion Γ_2.

La partie reelle de cette équation donne l'amplitude du champ et sa partie imaginaire donne la fréquence d'oscillation.

Les applications d'un tel dispositif sont nombreuses : stabilisation de laser grâce à une cavité passive [70], sélection de mode [71], interféromètrie de plasmas [72], et nous l'avons utilisé dans le cas d'un laser à gaz carbonique pour la sélection des raies en remplacement du réseau ou du prisme habituels.

On peut faire une discussion simplifiée de la façon dont ce système opère. Supposons que la première cavité contienne

---

* $\gamma_1 d_1$ et $\gamma_2 d_2$ sont des notations symboliques pour $\int_{M_2}^{M_1} \gamma_1(z)dz$ et $\int_{M_2}^{M_3} \gamma_2(z)dz$

le milieu amplificateur et que le miroir M_3 soit parfaitement réfléchissant. L'impédance de la deuxième cavité se réduit à : Z_{c_2} th $\gamma_2 d_2$ avec une constante de propagation $\gamma_2 = \alpha_2 + i\beta_2$. Si $\alpha_2 = 0$ cette impédance sera purement imaginaire. Le seul effet de cette deuxième cavité sera de modifier la fréquence d'oscillation si elle n'est pas à la résonance. Elle agit comme une charge purement réactive. Au contraire si α_2 n'est pas nul cette deuxième cavité va considérablement affecter les pertes du laser :

$$\text{à la résonance : } \begin{cases} d_2 = k\,\lambda/2 \\ R_2 = Z_{c_2}\,\text{th}\,\alpha_2 d_2 \# Z_{c_2}\alpha_2 d_2 = k\,\frac{\pi}{2}\,\frac{Z_{c_2}}{Q_2} \\ X_2 = 0 \end{cases}$$

$$\text{à l'antirésonance: } \begin{cases} d_2 = (2k+1)\,\lambda/4 \\ R_2 = Z_{c_2}\,\coth\alpha_2 d_2 \# Z_{c_2}/\alpha_2 d_2 = \frac{1}{2k+1}\,\frac{4}{\pi}\,Q_2\,Z_{c_2} \\ X_2 = 0 \end{cases} \qquad (II.62)$$

La résistance R_2 équivalente varie donc de façon considérable entre la résonance et l'antirésonance,ce qui explique le rôle de sélection que peut jouer cette deuxième cavité vis à vis des fréquences d'oscillation d'un laser. Ceci explique également la très grande sensibilité d'un laser à toute énergie qui peut être renvoyée dans la cavité par une réflexion externe. Ce problème est particulièrement critique, comme nous le verrons pour les expériences de spectroscopie d'absorption saturée dans une cuve extérieure à la cavité laser.

En conclusion de ce paragraphe on peut se rendre compte que le théorème de Poynting complexe débouchant sur la notion

d'impédance complexe fournit à l'optique cohérente un formalisme élégant et une base rigoureuse pour obtenir des schémas équivalents et s'avère précieux pour traiter les problèmes délicats de couplage.

VI - CONCLUSION

Nous n'avons fait qu'effleurer les bases d'une électrodynamique des lasers à gaz et des gaz saturables qui mériterait de longs développements en particulier en ce qui concerne les relations thermodynamiques dans les diélectriques saturables et les problèmes délicats de vitesse de groupe dans un milieu dont la dispersion est saturable. A côté du théorème de conservation de l'énergie on peut s'intéresser aussi aux théorèmes analogues portant sur la quantité de mouvement ou sur le moment angulaire, exprimés sous forme complexe. Enfin tout ce qui précède peut être exprimé sous une forme très proche de la mécanique ondulatoire en introduisant le champ vectoriel complexe : $\vec{F} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2}}\,\vec{E} + i\,\frac{\vec{B}}{\sqrt{2\mu_0}}$ pour lequel les équations de Maxwell s'écrivent dans le vide sous une forme analogue à l'équation de Schroëdinger : $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{F} = \frac{i}{c}\frac{\partial \vec{F}}{\partial t}$

CHAPITRE III

CALCUL DE LA POLARISATION MACROSCOPIQUE NON LINEAIRE POUR UN GAZ MOLECULAIRE A BASSE PRESSION

I - INTRODUCTION

Le deuxième volet de la théorie semi-classique de l'interaction matière-rayonnement est le calcul par la mécanique quantique statistique des propriétés macroscopiques du milieu matériel soumis à un champ électromagnétique imposé. Les molécules d'un gaz constituent un ensemble d'oscillateurs distincts, placés dans des conditions d'environnement variables et possédant des vitesses également variables. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une approche statistique pour traiter cet ensemble. L'outil provilégié pour un tel problème est le formalisme de l'opérateur densité qui permet par une simple sommation sur les variables statistiques et par une simple opération de trace de calculer les valeurs moyennes des grandeurs macroscopiques. Ce formalisme est à la base de la théorie générale de la réponse d'un système matériel [73][74]. Il permet de calculer les susceptibilités à tous les ordres de perturbation. Il a donc largement été utilisé par de nombreux théoriciens pour le calcul de la polarisation non linéaire correspondant à la saturation de l'absorption ou au phénomène de Lamb dip dans les lasers à gaz. Citons en particulier la théorie de la saturation homogène par KARPLUS et SCHWINGER [75], la prédiction du Lamb dip par LAMB [5] et la théorie des lasers à gaz à forte intensité par FELD et FELDMAN [76]. Il n'est pas possible ici de reprendre la somme énorme de résultats obtenus dans les très nombreux articles écrits sur le phénomène de Lamb dip. Nous nous contenterons de souligner certains aspects particuliers. Nous tenterons notamment d'amorcer le calcul de la forme des pics

d'absorption saturée à très basse pression c'est-à-dire lorsque les collisions moléculaires constituent un phénomène négligeable et que la géométrie du faisceau d'excitation joue le rôle essentiel.

II - CHOIX DU REFERENTIEL

On attribue à chaque molécule une fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Schroedinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \qquad \text{(III.1)}$$

où H est la somme $H_o + T + H_{int}$ de l'hamiltonien propre H_o correspondant aux degrés de liberté internes de la molécule, de l'hamiltonien de translation $T = \frac{P^2}{2M}$ correspondant au mouvement du centre de gravité de la molécule et de l'hamiltonien de perturbation H_{int} dû au champ électromagnétique. Si l'interaction est décrite dans le référentiel propre de chaque molécule, H se réduit à $H_o + H'_{int}$ où H'_{int} est obtenu en appliquant la transformation de Lorentz à l'hamiltonien de perturbation H_{int}. Nous avons vu au premier chapitre que cette procédure n'était pas correcte car elle conduisait à négliger l'effet de recul. Il faut donc se placer dans le référentiel du laboratoire où la perturbation s'écrit de la même façon pour toutes les molécules. Malheureusement si l'équation (III.1) décrit alors correctement l'effet Doppler du premier ordre elle ne tient pas compte de l'effet Doppler relativiste. Ceci tient évidemment à ce que l'équation

de Schroedinger n'est pas covariante vis à vis des transformations de Lorentz. On remplacera donc dans le référentiel du laboratoire :

$$H_o \quad \text{par} \quad H'_o = H_o\left(1 - \frac{v^2}{2c^2}\right) \qquad \text{(III.2)}$$

Le caractère hybride de ce formalisme provient de ce qu'il est inutile jusqu'à présent de recourir à une description relativiste des degrés de liberté internes de la molécule (vibration et rotation) alors que le mouvement du centre de gravité de la molécule doit être traité en tenant compte d'effets relativistes.

III - EQUATION D'EVOLUTION DE L'OPERATEUR DENSITE

On montre [77] que si U est l'opérateur d'évolution défini par :

$$\Psi(\vec{r},t) = U(\vec{r},t,\vec{r}_o,t_o) \quad \Psi(\vec{r}_o,t_o) \qquad \text{(III.3)}$$

l'opérateur densité satisfait à la loi causale d'évolution :

$$\rho(\vec{r},t) = U(\vec{r},t,\vec{r}_o,t_o) \quad \rho \quad (\vec{r}_o,t_o)U^\dagger(\vec{r},t,\vec{r}_o,t_o) \qquad \text{(III.4)}$$

où $U^\dagger$ est l'opérateur adjoint de U.

L'équation de Schroedinger donne pour U et $U^\dagger$:

$$i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = HU \qquad \text{(III.5)}$$

$$-i\hbar \frac{\partial U^\dagger}{\partial t} = U^\dagger H^\dagger \qquad \text{(III.6)}$$

En différentiant (III.4) on obtient :

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = H\rho - \rho H^{\dagger} \qquad \text{(III.7)}$$

qui se réduit à l'équation habituelle lorsque H est hermitique :

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H,\rho] \qquad \text{(III.8)}$$

Ceci est le cas pour un système fermé. Nous prendrons $Tr\rho = N$ nombre de molécules par unité de volume. En prenant la trace des deux membres de (III.8) on voit que $Tr\rho$ est une constante. Le nombre de molécules du système est bien constant et l'opérateur U est alors unitaire.

Lorsqu'on traite au contraire un système ouvert (sous-système à deux niveaux par exemple) il faut tenir compte des processus de formation et de destruction des molécules dans le système. Le nombre de molécules et donc la trace de ρ ne sont plus des constantes du système.

Il est alors commode (quoique peu orthodoxe) de considérer un opérateur H non hermitique qu'on décomposera en sa partie hermitique $1/2\,\hbar\,\Omega$ et sa partie antihermitique $\frac{1}{2}\,i\hbar\,\Gamma$

$$H = 1/2\left[\hbar\;\Omega - i\hbar\,\Gamma\right] \qquad \text{(III.9)}$$

L'opérateur Γ est l'opérateur de relaxation du système.

L'observable énergie du système correspond à la seule partie hermitique de H :

$$1/2(H + H^{\dagger}) = 1/2\,\hbar\;\Omega$$

$$W = 1/2\ Tr\ \rho(H + H^{\dagger}) = 1/2\,\hbar\,Tr\ \rho\ \Omega \qquad \text{(III.10)}$$

L'équation (III.7) s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = H\rho - (H\rho)^{\dagger} \qquad \text{(III.11)}$$

car ρ est toujours hermitique.

Nous écrirons :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = 2\ \text{Antiherm}(H\rho) \qquad \text{(III.12)}$$

soit en explicitant H :

$$i\frac{\partial \rho}{\partial t} = 1/2\ [\Omega,\rho] - 1/2\ i\{\Gamma,\rho\} \qquad \text{(III.13)}$$

où les accolades désignent un anticommutateur.

En prenant la trace des deux membres, on trouve l'équation d'évolution pour la population totale $N = \text{Tr}\,\rho$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\ 1/2\ \text{Tr}\{\Gamma\rho\} = -\ \text{Tr}\ \Gamma\rho \qquad \text{(III.14)}$$

IV - CONSERVATION DE L'IMPULSION ET TRANSFORMATION DE L'OPERATEUR ENERGIE CINETIQUE

L'équation de Schroedinger n'exprime, sous forme quantique, que la conservation de l'énergie. Il nous faut donc exprimer aussi la conservation de l'impulsion. Nous partirons de l'équation :

$$-\ i\hbar\,\vec{\nabla}\Psi = \vec{p}\,\Psi \qquad \text{(III.15)}$$

où $\vec{p}$ est l'opérateur impulsion totale de la molécule. Cette

équation donne pour les opérateurs d'évolution U et $U^\dagger$ les équations :

$$- i\hbar \vec{\nabla} U = \vec{p}\, U \qquad \text{(III.16)}$$

$$- i\hbar \vec{\nabla} U^\dagger = U^\dagger \vec{p}^{\,\dagger} \qquad \text{(III.17)}$$

A partir de (III.4) on obtient pour l'opérateur densité l'équation :

$$- i\hbar \vec{\nabla} \rho = \vec{p}\,\rho - \rho\,\vec{p}^{\,\dagger} \qquad \text{(III.18)}$$

soit par suite de l'hermiticité de $\vec{p}$: *

$$- i\hbar \vec{\nabla} \rho = \left[\vec{p} , \rho\right] \qquad \text{(III.19)}$$

Cette équation complète l'équation (III.8). Nous allons l'utiliser pour transformer la contribution de l'opérateur $T = \frac{\vec{p}^2}{2M}$ au commutateur $[H , \rho]$:

$$[T , \rho] = \frac{1}{2M} [\vec{p}(\vec{p}\,\rho - \rho\,\vec{p}) + (\vec{p}\,\rho - \rho\,\vec{p})\vec{p}]$$

soit :

$$[T , \rho] = - i \frac{\hbar}{2M} \left\{ \vec{p} , \vec{\nabla} \rho \right\} = - \frac{i\hbar}{2} \left\{ \vec{V} , \vec{\nabla} \rho \right\} \qquad \text{(III.20)}$$

où $\vec{V} = \frac{\vec{p}}{M}$ est l'opérateur vitesse.

Nous en tirons l'équation pour ρ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{2}(\vec{V} . \vec{\nabla} \rho + \vec{\nabla} \rho . \vec{V}) = \frac{1}{2i} [\Omega , \rho] - \frac{1}{2} \left\{ \Gamma , \rho \right\} \qquad \text{(III.21)}$$

où $\frac{\hbar\,\Omega}{2}$ ne contient plus l'opérateur T .

---

* Dans une théorie plus générale on pourrait envisager l'introduction d'un opérateur antihermitique supplémentaire comme dans le cas de l'énergie. Pour des ions moléculaires placés dans un champ extérieur il faudrait en plus introduire un opérateur impulsion d'interaction dans le deuxième membre de (III.15) $\vec{p}_{int} = - q\vec{A}$, q étant la charge de l'ion.

Le premier membre ne se réduit à la dérivée hydrodynamique habituelle $\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho$ que si le mouvement de translation des molécules est traité classiquement. L'opérateur $\vec{V}$ peut alors être remplacé par la variable vitesse classique $\vec{v}$. Ceci revient à attribuer à $\vec{V}$ une valeur propre vectorielle unique $\vec{v}$ donc à ignorer l'effet de recul ou la quantification de la translation lorsqu'elle existe.

V - INTEGRATION SUR LES CONDITIONS INITIALES

L'opérateur densité que nous avons considéré jusqu'à présent est relatif à une classe de molécules formées dans l'état Ψ au point $\vec{r}_o$ à l'instant t_o. On suppose en général que Ψ est une fonction propre Ψ_j de l'hamiltonien H_o avec la valeur propre E_j. Nous supposerons de plus que Ψ_j est également fonction propre de $\vec{p}$ avec la valeur propre $\vec{p}_j$ donc par l'intermédiaire d'un facteur $\exp(i\, \vec{p}_j \cdot \vec{r}/\hbar)$. Cette approche supprime le problème délicat d'intégration sur $\vec{r}_o$. En effet dans l'approche classique $\vec{r}$, t, $\vec{r}_o$, t_o et $\vec{v}$ étaient reliés par :

$$\vec{r} - \vec{r}_o = \vec{v}(t - t_o) \tag{III.22}$$

De sorte qu'une double intégration sur $\vec{r}_o$ et t_o était nécessaire. Avec l'hypothèse précédente on n'a plus besoin de tenir compte de cette relation. Une molécule est formée à l'instant t_o dans l'état j avec l'impulsion $\vec{p}_j$ sans que nous puissions préciser sa position et $\vec{r}_o$ n'intervient plus que dans un terme de phase $\exp(-i\, \vec{p}_j \cdot \vec{r}_o/\hbar)$ non significatif, dans la fonction d'onde. Nous

écrirons l'opérateur densité relatif à cette classe de molécules :

$$\rho(\vec{r}\,,t\,,t_o\,,E_j\,,\vec{p}_j) \qquad \text{(III.23)}$$

Si λ_j est le nombre de molécules formées dans l'état j par unité de temps, l'opérateur densité $\rho(r\,,t)$ moyenné sur les conditions de formation est lié à l'opérateur précédent par :

$$\rho(\vec{r}\,,t) = \sum_j \int_{-\infty}^{t} \lambda_j\, \rho(\vec{r}\,,t\,,t_o\,,E_j\,,\vec{p}_j) \qquad \text{(III.24)}$$

L'intégration sur les conditions initiales se ramène alors, comme dans le cas de molécules fixes [ ], à l'introduction d'un opérateur R de formation des molécules dans le membre de droite de l'équation (III.21) :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{1}{2}\left\{\vec{v}\,,\vec{\nabla}\rho\right\} = \frac{1}{2i}\,[\Omega\,,\rho] - \frac{1}{2}\left\{\Gamma\,,\rho\right\} + R \qquad \text{(III.25)}$$

et l'opérateur R sera représenté par une matrice diagonale d'éléments λ_j dans la base des fonctions propres de H_o et de $\vec{p}$.

VI - CAS DU SYSTEME A DEUX NIVEAUX

Nous noterons Ψ_a et Ψ_b les fonctions propres des opérateurs H_o et $\vec{p}$ pour les deux niveaux a et b déjà considérés au premier chapitre. Les valeurs propres respectives seront notées E_a , E_b , $\vec{p}_a = M\,\vec{v}_a$ et $\vec{p}_b = M\,\vec{v}_b$. Nous écrirons l'hamiltonien d'interaction $H_{int} = \hbar\,\hat{V}$ et l'hamiltonien propre $H_o = \frac{\hbar}{2}\,\Omega_o$ de sorte que l'opérateur Ω s'écrit simplement $\Omega = \Omega_o + 2\hat{V}$

Dans la base (Ψ_a, Ψ_b) les différents opérateurs intervenant dans l'équation (III.25) s'écrivent au moyen de sous-matrices 2x2 : *

$$\rho = \begin{bmatrix} n_a & \rho_{ab} \\ \rho^*_{ab} & n_b \end{bmatrix} \qquad \vec{V} = \begin{bmatrix} \vec{v}_a & 0 \\ 0 & \vec{v}_b \end{bmatrix}$$

$$\Omega_o = \begin{bmatrix} \omega_o & 0 \\ 0 & -\omega_o \end{bmatrix} \qquad \Gamma = \begin{bmatrix} \gamma_a & 0 \\ 0 & \gamma_b \end{bmatrix} \qquad \text{(III.26)}$$

$$\hat{V} = \begin{bmatrix} V_{aa} & V_{ab} \\ V_{ab} & V_{bb} \end{bmatrix} \qquad R = \begin{bmatrix} \lambda_a & 0 \\ 0 & \lambda_b \end{bmatrix}$$

où $\omega_o = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$ (zéro d'énergie choisi au milieu de l'intervalle entre les deux niveaux).

Les éléments matriciels V_{ab} sont donnés par :

$$V_{ab} = \int_\tau \Psi_a^* \ \hat{V} \ \Psi_b \, d\tau$$

l'intégrale portant sur les degrés de liberté internes à la molécule. Dans le cas de transitions dipolaires électriques $H_{int} = -\vec{E} \cdot \hat{P}$

---

* A condition de négliger le couplage entre classes de vitesse différente dans chaque niveau, ce qui est justifié à basse pression. D'autre part, pour le traitement de l'effet de recul, cette simplification ne sera applicable que dans le cas de l'interaction avec une seule onde plane progressive.

et

$$V^*_{ab} = V_{ab} = -\frac{\vec{E}}{\hbar}\int_\tau \Psi^*_a \hat{P}\Psi_b \, d\tau = -\frac{\vec{\mu}\cdot\vec{E}}{\hbar} = V$$

$$V_{aa} = V_{bb} = 0 \qquad \text{(III.27)}$$

Nous nous limiterons à ce cas et écrirons :

$$\hat{V} = \begin{bmatrix} 0 & V \\ V & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(III.28)}$$

Notons enfin que nous avons considérablement simplifié le problème de la relaxation en choisissant une représentation diagonale pour l'opérateur Γ

Avec ces hypothèses l'équation (III.25) donne les quatre équations :

$$\frac{\partial n_a(\vec{v}_a)}{\partial t} + \vec{v}_a\cdot\vec{\nabla}n_a(\vec{v}_a) = \lambda_a(\vec{v}_a) - \gamma_a n_a(\vec{v}_a) + i\,V(\rho_{ab}-\rho^*_{ab})$$

$$\frac{\partial \rho_{ab}}{\partial t} + \frac{1}{2}(\vec{v}_a+\vec{v}_b)\vec{\nabla}\rho_{ab} = -i\,\omega_o\,\rho_{ab} - \frac{1}{2}(\gamma_a+\gamma_b)\rho_{ab} - i\,V\left[n_b(\vec{v}_b) - n_a(\vec{v}_a)\right]$$

$$\frac{\partial \rho^*_{ab}}{\partial t} + \frac{1}{2}(\vec{v}_a+\vec{v}_b)\vec{\nabla}\rho^*_{ab} = i\,\omega_o\rho^*_{ab} - \frac{1}{2}(\gamma_a+\gamma_b)\,\rho^*_{ab} + i\,V\left[n_b(\vec{v}_b) - n_a(\vec{v}_a)\right]$$

$$\frac{\partial n_b(\vec{v}_b)}{\partial t} + \vec{v}_b\vec{\nabla}n_b(\vec{v}_b) = \lambda_b(\vec{v}_b) - \gamma_b\,n_b(\vec{v}_b) - i\,V\,(\rho_{ab} - \rho^*_{ab})$$

(III.29)

auxquelles nous devons adjoindre les quatre équations déduites de (III.19) exprimant la conservation de l'impulsion :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}n_a &= 0 \\ -i\hbar\vec{\nabla}\rho_{ab} &= M\,(\vec{v}_a - \vec{v}_b)\rho_{ab} \\ -i\hbar\vec{\nabla}\rho^*_{ab} &= M\,(\vec{v}_b - \vec{v}_a)\rho^*_{ab} \\ \vec{\nabla}n_b &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(III.30)}$$

VII - TRAITEMENT SANS L'EFFET DE RECUL

Si nous ignorons l'effet de recul $\vec{v}_a = \vec{v}_b = \vec{v}$ et les équations précédentes se ramènent à :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} n_a = - \gamma_a \left[n_a - (n_a)_o \right] + i V (\rho_{ab} - \rho_{ab}^*) \qquad \text{(III.31,1)}$$

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} n_b = - \gamma_b \left[n_b - (n_b)_o \right] - i V (\rho_{ab} - \rho_{ab}^*) \qquad \text{(III.31,2)}$$

$$\frac{\partial \rho_{ab}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_{ab} = - i \omega_o \rho_{ab} - \frac{1}{2}(\gamma_a + \gamma_b) \rho_{ab} - iV(n_b - n_a) \qquad \text{(III.31,3)}$$

$$\frac{\partial \rho_{ab}^*}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_{ab}^* = i \omega_o \rho_{ab}^* - \frac{1}{2}(\gamma_a + \gamma_b) \rho_{ab}^* + i V(n_b - n_a) \qquad \text{(III.31,4)}$$

où nous avons introduit les valeurs des populations $(n_a)_o$ et $(n_b)_o$ en l'absence de perturbation.

Les équations correspondant aux éléments diagonaux et non diagonaux de la matrice densité sont couplées par la perturbation V. Dans le cas général la solution de ce système passe par un calcul d'itération à des ordres croissants en fonction de de la perturbation. Nous pouvons cependant dans une première étape essayer de retrouver les résultats simples obtenus dans le premier chapitre dans le cas du régime stationnaire. Cette approximation consiste à négliger les variations spatiales et temporelles rapides de n_a et n_b. On peut alors résoudre les équations (III.31,3) et (III.31,4) pour chaque composante de Fourier $V(\omega',\vec{k}')$

de V définie par :

$$V(\vec{r}\,,t) = \frac{1}{2}\int V(\omega',\vec{k}')\exp(i\omega't + i\vec{k}'.\vec{r})d\omega'd\vec{k}' \qquad (III.32)^{\dagger}$$

Il est commode, dans le cas d'ondes quasi-planes, quasi-monochromatiques, de décomposer cette intégrale en ses parties à fréquences temporelle et spatiales positives et négatives :

$$V(\vec{r},t) = \frac{1}{2}\int V(-\omega',-\vec{k}')\exp(-i\omega't-i\vec{k}'.\vec{r})d\omega'd\vec{k}' +$$

$$+ \frac{1}{2}\int V(-\omega',\vec{k}')\exp(-i\omega't+i\vec{k}'.\vec{r})d\omega'd\vec{k}' +$$

$$+ \frac{1}{2}\int V(\omega',-\vec{k}')\exp(i\omega't-i\vec{k}'.\vec{r})d\omega'd\vec{k}' +$$

$$+ \frac{1}{2}\int V(\omega',\vec{k}')\exp(i\omega't+i\vec{k}'.\vec{r})d\omega'd\vec{k}' \qquad (III.34)$$

où ω', k'_x, k'_y, k'_z seront positifs.

La réalité de V implique :

$$V(\omega',\vec{k}') = V^*(-\omega',-\vec{k}') \quad \text{et} \quad V(\omega',-\vec{k}') = V^*(-\omega',\vec{k}') \qquad (III.35)$$

Les composantes $\rho_{ab}(\pm\omega',\pm\vec{k}')$ et $\rho^*_{ab}(\pm\omega',\pm\vec{k}')$ s'écrivent alors :

$$\rho_{ab}(\pm\omega',\pm\vec{k}') = -\frac{iV(\pm\omega',\pm\vec{k}')}{\gamma_2 + i(\omega_o \pm \omega' \pm \vec{k}'.\vec{v})}(n_b - n_a) \qquad (III.36,1)$$

---

† Dans ce développement on a la relation implicite :

$$|\vec{k}'| = \frac{|\omega'|}{c} \qquad (III.33)$$

c'est-à-dire que en toute rigueur nous devrions y introduire la distribution de Dirac $\delta(|\vec{k}'| - \frac{|\omega'|}{c})$. Cette distribution sera sous-entendue dans la suite.

$$\rho^*_{ab}(\pm\omega',\pm\vec{k}') = \frac{iV(\pm\omega',\pm\vec{k}')}{\gamma_2 - i(\omega_o \mp \omega' \mp \vec{k}'.\vec{v})}(n_b - n_a) \qquad (III.36,2)$$

où on a posé $\gamma_2 = \frac{1}{2}(\gamma_a + \gamma_b) = T_2^{-1}$

On écrira plus simplement :

$$\rho_{ab}(\pm\omega',\pm\vec{k}') = -iV(\pm\omega',\pm\vec{k}')\mathcal{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}')n(\vec{v}) \qquad (III.37,1)$$

$$\rho^*_{ab}(\pm\omega',\pm\vec{k}') = iV(\pm\omega',\pm\vec{k}')\mathcal{L}^*(\mp\omega',\mp\vec{k}')n(\vec{v}) \qquad (III.37,2)$$

où :

$$\mathcal{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}') = \frac{1}{\gamma_2 + i(\omega_o \pm \omega' \pm \vec{k}'.\vec{v})} \qquad (III.38)$$

et où :

$$n(\vec{v}) = n_b - n_a \qquad (III,39)$$

Dans les équations aux populations (III.31,1) et (III.31,2) les quantités ρ_{ab} et ρ^*_{ab} sont à nouveau multipliées par $V(\vec{r},t)$. Si $V(\vec{r},t)$ est encore développé suivant la formule (III.34) où les variables ω' et k' sont remplacées par ω'' et k'' nous obtenons pour $iV(\rho_{ab}-\rho^*_{ab})$ seize termes de la forme†:

$$\frac{n}{4}\int V(\pm\omega'',\pm\vec{k}'')V(\pm\omega',\pm\vec{k}')\left[\mathcal{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}') + \mathcal{L}^*(\mp\omega',\mp\vec{k}')\right]$$

$$\exp\left[i(\pm\omega'\pm\omega'')t + i(\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'').\vec{r}\right].d\omega' d\omega'' d\vec{k}' d\vec{k}'' \qquad (III.40)$$

† Seules les fonctions $\mathcal{L}(-\omega',\pm\vec{k}')$ et $\mathcal{L}^*(-\omega',\mp\vec{k}')$ sont résonnantes ce qui conduit souvent à négliger les autres termes dans l'approximation dite des "ondes tournantes".

Nous voyons apparaître toutes les fréquences de combinaisons possibles $\pm\omega'\pm\omega''$, $\pm\vec{k}'\pm\vec{k}''$. Ces termes sont connus sous le nom de pulsations temporelles et spatiales des populations à l'ordre deux. Ces pulsations sont ignorées dans la théorie développée au premier chapitre. Pour retrouver les résultats que nous y avons obtenus, nous ne devons retenir dans l'expression (III.40) que les termes indépendants de $\vec{r}$ et de t c'est-à-dire tels que :

$$\begin{aligned} &\pm\ \omega'\pm\omega''=0 \\ &\pm\ \vec{k}'\pm\vec{k}''=0 \end{aligned} \qquad \text{(III.41)}$$

En tenant compte de (III.35) l'expression de $i\,V(\rho_{ab}-\rho^*_{ab})$ devient :

$$i\,V(\rho_{ab}-\rho^*_{ab}) = n(\vec{v})\,.\,\mathcal{R}(\vec{v}) =$$

$$\frac{n}{2}(\vec{v})\int V(\omega',\vec{k}')V^*(\omega',\vec{k}')\mathrm{Re}\left[\mathcal{L}(\omega',\vec{k}')+\mathcal{L}(-\omega',-\vec{k}')\right]d\omega' d\vec{k}'$$

$$+\frac{n}{2}(\vec{v})\int V(\omega',-\vec{k}')V^*(\omega',-\vec{k}')\mathrm{Re}\left[\mathcal{L}(\omega',-\vec{k}')+\mathcal{L}(-\omega',\vec{k}')\right]d\omega' d\vec{k}' \qquad \text{(III.42)}$$

où les deux termes sont relatifs à des ondes se propageant en sens opposés. Nous retrouvons donc bien la probabilité de transition proportionnelle au temps utilisée au premier chapitre :

$$\mathcal{R}(\vec{v}) = B\int \rho(\omega',\hat{K}')f(\omega',\hat{K}'.\vec{v})d\omega' d\hat{K}'$$

où f est une forme de Van Vleck Weisskopf qui se réduit à une forme de Lorentz avec l'approximation des "ondes tournantes".

La solution stationnaire des équations(III.31,1) et (III.31,2) s'écrit :

$$n(\vec{v}) = \frac{n_o(\vec{v})}{1 + 2\,T_1\,\mathcal{R}(\vec{v})} \qquad \text{(III.43)}$$

où :

$$T_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\gamma_a} + \frac{1}{\gamma_b}\right) \qquad \text{(III.44)}$$

Pour calculer les composantes de Fourier $\vec{P}(\pm\omega,\pm\vec{k})$ de la polarisation macroscopique $\vec{P}(\vec{r},t)$ il ne reste plus qu'à effectuer la trace du produit des opérateurs $\hat{P}$ et ρ et à sommer sur les vitesses $\vec{v}$:

$$\vec{P}(\pm\omega,\pm\vec{k}) = \mathrm{Tr}\left[\hat{P}\,\rho\,(\pm\omega,\pm\vec{k})\right] = \vec{\mu}\;\mathrm{Tr}\left[\rho_{ab}(\pm\omega,\pm\vec{k}) + \rho^*_{ab}(\pm\omega,\pm\vec{k})\right] \qquad \text{(III.45)}$$

avec :

$$\rho_{ab}(\pm\omega,\pm\vec{k}) = \int \rho_{ab}(\pm\omega,\pm\vec{k}.\vec{v})\,d\vec{v} \qquad \text{(III.46)}$$

Des équations (III.37) on tire :

$$\vec{P}(\pm\omega,\pm\vec{k}) = -\,i\,\vec{\mu}\;V(\pm\omega,\pm\vec{k})\int\left[\mathcal{L}(\pm\omega,\pm\vec{k}) - \mathcal{L}^*(\mp\omega,\mp\vec{k})\right]n(\vec{v})\,d\vec{v} \qquad \text{(III.47)}$$

On obtient finalement pour la susceptibilité :

$$\chi(\pm\omega,\pm\vec{k}) = i\frac{\mu^2}{\hbar\varepsilon_o}\int \frac{\left[\mathcal{L}(\pm\omega,\pm\vec{k}) - \mathcal{L}^*(\mp\omega,\mp\vec{k})\right]n_o(\vec{v})}{1 + 2\,T_1\,\mathcal{R}(\vec{v})}\,d\vec{v} \qquad \text{(III.48)}$$

Nous retrouvons donc, avec une formulation différente, des résultats identiques à ceux du premier chapitre. Pour retrouver ces résultats nous avons été amenés à ignorer les pulsations de populations au moyen de l'hypothèse (III.41).

Pour tenir compte de ces pulsations dans le cas général il faut se contenter d'un calcul de perturbation aux ordres successifs en fonction de la perturbation [79]. Dans notre cas l'opérateur de perturbation $\hat{V}$ ne possédant pas d'éléments diagonaux, chaque ordre de perturbation fera intervenir soit seulement les termes diagonaux, soit seulement des termes non diagonaux de l'opérateur densité.

A l'ordre zéro, et par suite, à tous les ordres pairs seuls existeront les termes diagonaux :

$$n_j(\vec{v}) = (n_j)_o + (n_j)_2 + \dots \quad \text{où} \quad j = a,b \qquad \text{(III.49)}$$

A l'ordre un et à tous les ordres impairs seuls existeront les termes non diagonaux :

$$\rho_{ab}(\vec{v}) = (\rho_{ab})_1 + (\rho_{ab})_3 + \dots \qquad \text{(III.50)}$$

L'ordre zéro correspond à l'absence de perturbation et à cet ordre les populations correspondent donc à l'équilibre thermodynamique :

$$(n_j)_o = \frac{r_j}{\gamma_j} \qquad \text{(III.51)}$$

L'ordre un correspond alors aux formules (III.37,1) et (III.37,2) où $n(\vec{v})$ est remplacé par $n_o(\vec{v}) = (n_b)_o - (n_a)_o$.

A cet ordre d'approximation on obtient la susceptibilité linéaire :

$$\chi^{(1)}(\pm\omega,\pm\vec{k}) = i\,\frac{\mu^2}{\hbar\varepsilon_o}\int\left[\mathcal{L}(\pm\omega,\pm\vec{k}) - \mathcal{L}^*(\mp\omega,\mp\vec{k})\right]n_o(\vec{v})\,d\vec{v} \qquad \text{(III.52)}$$

Avec l'approximation des ondes tournantes :

$$\chi^{(1)}(\omega,\pm\vec{k}) = - i\frac{\mu^2}{\hbar\varepsilon_o}\int \mathscr{L}^*(-\omega,\mp\vec{k})n_o(\vec{v})d\vec{v} = \chi^{(1)*}(-\omega,\mp\vec{k}) \qquad \text{(III.53)}$$

L'ordre deux est obtenu en portant les composantes de Fourier de (III.40) dans les formules (III.31,1) et (III.31,2) :

$$(n_a)_2 = (n_a)_o \frac{V(\pm\omega',\pm\vec{k}')V(\pm\omega'',\pm\vec{k}'')[\mathscr{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}') + \mathscr{L}^*(\mp\omega',\mp\vec{k}')]}{\gamma_a + i[(\pm\omega' \pm \omega'') + \vec{v}.(\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'')]}$$

soit en posant :

$$\mathscr{D}_j(\omega,\vec{k}) = \frac{1}{\gamma_j + i(\omega + \vec{v}.\vec{k})} \qquad \text{où} \qquad j = a,b \qquad \text{(III.54)}$$

$$(n_a)_2\left[\pm\omega'\pm\omega'',(\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'').\vec{v}\right] = \frac{1}{2}(n_a)_o\, V(\pm\omega',\pm\vec{k}')V(\pm\omega'',\pm\vec{k}'')\left[\mathscr{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}') + \mathscr{L}^*(\mp\omega',\mp\vec{k}')\right].\mathscr{D}_a(\pm\omega'\pm\omega'',\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'') \qquad \text{(III.55)}$$

$$(n_b)_2\left[\pm\omega'\ \pm\omega'',(\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'').\vec{v}\right] = \frac{1}{2}(n_b)_o\, V(\pm\omega',\pm\vec{k}')V(\pm\omega'',\pm\vec{k}'')\left[\mathscr{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}') + \mathscr{L}^*(\pm\omega',\pm\vec{k}')\right].\mathscr{D}_b(\pm\omega'\pm\omega'',\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'') \qquad \text{(III.56)}$$

On obtient pour la différence des populations à l'ordre deux :

$$n_2(\vec{v}) = (n_b)_2 - (n_a)_2 = - n_o(\vec{v})V(\pm\omega',\pm\vec{k}')V(\pm\omega'',\pm\vec{k}'')\left[\mathscr{L}(\pm\omega',\pm\vec{k}') + \mathscr{L}^*(\mp\omega',\mp\vec{k}')\right].\left[\mathscr{D}_a(\pm\omega'\pm\omega'',\pm k'\pm\vec{k}'') + \mathscr{D}_b(\pm\omega'\pm\omega'',\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'')\right]. \qquad \text{(III.57)}$$

Parmi ces seize termes on pourra négliger ceux qui correspondent à des pulsations temporelles à fréquence somme $-\omega'-\omega''$ et $+\omega'+\omega''$, qui sont très défavorisés par suite du caractère non résonnant de $\mathcal{D}_a$ et $\mathcal{D}_b$. Pour une onde progressive cette approximation élimine également les pulsations spatiales aux fréquences $-\vec{k}'-\vec{k}''$ et $+\vec{k}'+\vec{k}''$. Ceci élimine toutes les pulsations dans le cas d'une onde plane monochromatique progressive et permet un calcul rigoureux dans ce cas. Pour une onde stationnaire nous devons conserver ces pulsations spatiales. Dans le cas général d'ondes non planes non monochromatiques, nous voyons apparaître, de plus, des pulsations autour de la fréquence zéro à $\pm(\omega'-\omega'')$ et à $\pm(\vec{k}'-\vec{k}'')$. Ces nouvelles pulsations dépendent essentiellement des propriétés de cohérence de la source. Dans le cas d'une source incohérente elles se détruiront mutuellement et seuls subsisteront les termes diagonaux tels que $\omega'=\omega''$ et $\vec{k}'=\vec{k}''$. Dans le cas d'une source cohérente modulée dans le temps ou l'espace, ces pulsations traduiront les modulations spatiales ou temporelles résultantes pour les populations.

Nous pouvons poursuivre le calcul à l'ordre trois en portant l'expression (III.57) dans l'équation (III.31,3) et (III.31,4). Chaque composante de Fourier de $(\rho_{ab})_3$ fera intervenir toutes les combinaisons de trois fréquences :

$$\pm\omega'''\pm\omega''\pm\omega' \ , \ \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}'$$

En effet :

$$(\rho_{ab})_3 = -\frac{1}{2} i V(\pm\omega''',\pm\vec{k}''')\mathcal{L}(\pm\omega'''\pm\omega''\pm\omega',\pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}')\, n_2(\pm\omega''\pm\omega',\pm\vec{k}''\pm\vec{k}') \qquad \text{(III.58)}$$

et :

$$(\rho^*_{ab})_3 = \frac{1}{2}\, iV(\pm\omega''', \pm\vec{k}''')\mathcal{L}^*(\mp\omega'''\mp\omega''\mp\omega', \mp\vec{k}'''\mp\vec{k}''\mp\vec{k}')n_2(\pm\omega''\pm\omega', \pm\vec{k}''\pm\vec{k}') \qquad \text{(III.59)}$$

D'où l'expression générale pour $\chi^{(3)}(\pm\omega'''\pm\omega''\pm\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}')$

$$\chi^{(3)}(\pm\omega'''\pm\omega''\pm\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}') = \frac{1}{4}\, i\frac{\mu^4}{\hbar^3\varepsilon_o}\int n_o(\vec{v})\Big[\mathcal{L}^*(\mp\omega'''\mp\omega''\mp\omega', \mp\vec{k}'''\mp\vec{k}''\mp\vec{k}')$$

$$-\mathcal{L}(\pm\omega'''\pm\omega''\pm\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}')\Big]\Big[\mathcal{D}_a(\pm\omega'\pm\omega'', \pm\vec{k}'\pm\vec{k}'') + \mathcal{D}_b(\pm\omega'\pm\omega'', \pm\vec{k}'\pm\vec{k}'')\Big].$$

$$\Big[\mathcal{L}(\pm\omega', \pm\vec{k}') + \mathcal{L}^*(\mp\omega', \mp\vec{k}')\Big]d\vec{v} \qquad \text{(III.60)}$$

Le calcul peut être poursuivi aux ordres supérieurs selon les mêmes lignes. Ces calculs sont simples mais fastidieux et on pourra se faciliter la tâche au moyen de diagrammes [80].

Nous nous limiterons à l'ordre trois qui donne la forme des pics d'absorption saturée en champ faible. Parmi les 64 termes de l'expression (III.60) nous pouvons ne retenir que ceux qui correspondent à trois dénominateurs résonnants :

$$\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}') = \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega', \mp\vec{k}'''\mp\vec{k}''\mp\vec{k}') \qquad \text{(III.61,1)}$$

et :

$$\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}') = \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega', \mp\vec{k}'''\mp\vec{k}''\mp\vec{k}') \qquad \text{(III.61,2)}$$

avec :

$$\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}') = -\frac{1}{4}\, i\, \frac{\mu^4}{\hbar^3\varepsilon_o}\, n_o\int F(\vec{v})\mathcal{L}(-\omega'''+\omega''-\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}')$$

$$\Big[\mathcal{D}_a(\omega''-\omega', \pm\vec{k}'\pm\vec{k}'') + \mathcal{D}_b(\omega''-\omega', \pm\vec{k}'\pm\vec{k}'')\Big]\mathcal{L}(-\omega', \pm\vec{k}')d\vec{v} \qquad \text{(III.62)}$$

et :

$$\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',\pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}') = -\frac{1}{4}\,i\,\frac{\mu^4}{\hbar^3\varepsilon_o}\,n_o\int F(\vec{v})\mathcal{L}(-\omega'''-\omega''+\omega',\pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}')$$

$$\left[\mathcal{D}_a(-\omega''+\omega',\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'')+\mathcal{D}_b(-\omega''+\omega',\pm\vec{k}'\pm\vec{k}'')\right]\mathcal{L}^*(-\omega',\pm\vec{k}')d\vec{v} \qquad \text{(III.62)}$$

où $F(\vec{v})$ représente le produit des trois distributions de MAXWELL $F(v_x)F(v_y)F(v_z)$.

Observons enfin que les polarisations de fréquences spatiales $-\vec{k}'''-\vec{k}''-\vec{k}'$ et $+\vec{k}'''+\vec{k}''+\vec{k}'$ auront une projection négligeable sur le champ électromagnétique.

Il ne subsiste donc que douze termes et leurs conjugués :

$$\begin{aligned}
\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''-\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''+\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''-\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''+\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''+\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''-\vec{k}')\\
\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''+\vec{k}''+\vec{k}') &= \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''-\vec{k}''-\vec{k}')
\end{aligned} \qquad \text{(III.63)}$$

Les susceptibilités des six premières lignes sont relatives à l'ordre de direction moyenne $-\vec{k}$ et celles des six dernières lignes à l'onde de direction moyenne $+\vec{k}$. Dans chacun de ces groupes les deux premiers termes décrivent la saturation de l'absorption (ou de la dispersion) d'une onde de direction donnée par elle-même; les quatre derniers termes décrivent la saturation mutuelle pour des ondes de directions opposées. Notons que les derniers termes de chaque groupe n'ont pas d'équivalents dans la théorie développée au premier chapitre puisqu'ils résultent de la modulation spatiale des populations aux fréquences $-\vec{k}' -\vec{k}''$ ou $+\vec{k}' +\vec{k}''$. Pour des raisons de symétrie (invariance dans une opération d'une inversion) les susceptibilités du deuxième groupe sont égales à celles du premier. Le calcul de ces susceptibilités est effectué dans le cas de deux ondes planes monochromatiques de directions opposées dans l'Annexe VI. Nous y montrons que lorsque la largeur homogène est faible devant la largeur Doppler, certaines de ces susceptibilités deviennent négligeables. On ne conservera donc que deux sortes de termes : les susceptibilités du type :

$$\chi^{(3)}(-\omega'''-\omega''+\omega',+\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}') = \chi^{(3)*}(+\omega'''+\omega''-\omega',-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')$$

pour la saturation propre, et :

$$\chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega',+\vec{k}'''+\vec{k}''-\vec{k}') = \chi^{(3)*}(+\omega'''-\omega''+\omega',-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')$$

pour le pic d'absorption saturée.

A partir de chacune de ces susceptibilités on calculera

la polarisation correspondante par :

$$P^{(3)}(\vec{r},t) = \frac{1}{2}\,\varepsilon_0 \int \chi^{(3)}(-\omega'''+\omega''-\omega', \pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}')\,E(-\omega''',\pm\vec{k}''')\,E(+\omega'',\pm\vec{k}'')$$

$$E(-\omega',\pm\vec{k}')\ .\ \exp[i(-\omega'''+\omega''-\omega')t+i(\pm\vec{k}'''\pm\vec{k}''\pm\vec{k}').\vec{r}].d\omega''' d\omega'' d\omega' d\vec{k}''' d\vec{k}'' d\vec{k}'$$

$$+ \text{ quantité complexe conjuguée.} \qquad \text{(III.64)}$$

Pour obtenir la représentation complexe de $P^{(3)}$ on ne conservera que les composantes à fréquence temporelle positive multipliées par deux. Nous affecterons, d'autre part, d'un indice $+$ ou $-$ les composantes se propageant dans les directions moyennes respectives $+\vec{k}$ ou $-\vec{k}$. On obtient par exemple pour la polarisation complexe correspondant au pic d'absorption (ou de dispersion) saturée pour l'onde $+\vec{k}$:

$$P^{(3)+}(\vec{r},t) = \varepsilon_0 \int \chi^{(3)}(+\omega'''-\omega''+\omega', -\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')\,E^{+}(+\omega''',-\vec{k}''')$$

$$.\left[E^{-}(\omega'',+\vec{k}'')\right]^{*} E^{-}(\omega',+\vec{k}')\exp\left[i\,(\omega'''-\omega''-\omega')t+i(-\vec{k}'''-\vec{k}''+\vec{k}')\vec{r}\right]\ .$$

$$.\ d\omega'\ d\omega''\ d\omega'''\ d\vec{k}'\ d\vec{k}''\ d\vec{k}'''$$

Pour appliquer cette formulation à l'étude de l'élargissement des raies d'absorption saturée lié à la géométrie des faisceaux, on supposera les ondes monochromatiques et on utilisera pour fonctions $E(\omega,\vec{k})$ les transformées de Fourier des modes propres d'un laser calculées dans l'Annexe VII. Malheureusement cette théorie accumule les variables d'intégration : v_x, v_y, v_z, k'_x, k'_y, k''_x, k''_y, k'''_x, k'''_y . Ceci risque de la rendre rédhibitoire pour un

calcul numérique de forme de raie, même au moyen d'un ordinateur puissant. Nous l'avons développée essentiellement pour éclairer les approximations faites au premier chapitre et en vue d'applications à quelques cas particuliers.

Une approximation moins radicale que celle qui suppose $\vec{k}' = \vec{k}''$ consisterait à conserver $\vec{k}' \neq \vec{k}''$ pour le calcul des populations à l'ordre deux mais à ignorer toute corrélation entre les processus à l'ordre deux et à l'ordre trois, c'est-à-dire entre les interactions avec le faisceau de saturation et avec le faisceau de détection. (On ne supposera donc $\vec{k}' = \vec{k}''$ qu'à l'ordre trois).

VIII - CONCLUSION

Le problème de la forme des raies d'absorption saturée pour les molécules est encore loin d'avoir une solution satisfaisante. L'influence de la géométrie du faisceau reste, en tant que cause principale d'élargissement des raies, le problème numéro un à approfondir. Dans un deuxième temps, l'effet de recul et l'effet Doppler relativiste, pourront être pris en considération grâce aux équations (III.25), (III.19) et (III.2).

D'autre part, nous nous sommes contentés d'une théorie scalaire où seuls ont été pris en considération les échanges d'énergie et d'impulsion et où on a ignoré les échanges de moment angulaire.

Une théorie générale s'efforcera donc de faire la synthèse entre les méthodes de pompage optique et de spectroscopie d'absorption saturée.Une telle synthèse a déjà été largement entamée par M. DUMONT [80].

C H A P I T R E IV

ETUDE DU PHENOMENE DE "LAMB DIP" ET DE LA COMPETITION ROTATIONNELLE POUR LE LASER A GAZ CARBONIQUE A BASSE PRESSION

I - INTRODUCTION

Le problème de la stabilisation d'un laser à gaz a été très largement étudié et a déjà reçu de nombreuses solutions dans le cas des lasers atomiques.

Parmi ces solutions une méthode facile à mettre en oeuvre consiste à utiliser le phénomène de Lamb dip pour asservir la fréquence du laser à celle du centre de la raie.

Ce phénomène n'ayant jamais été signalé à propos du laser à gaz carbonique, il nous est apparu nécessaire d'effectuer une étude expérimentale de la puissance de sortie de ce laser pour des pressions suffisamment basses du milieu amplificateur.

Un aspect original du laser à gaz carbonique et des lasers moléculaires en général est l'existence d'une compétition entre raies de vibration-rotation.

Cette compétition entre raies constitue une difficulté pour la stabilisation d'un laser moléculaire de la même façon que la compétition de modes en est une pour les lasers atomiques. Nous avons donc cherché à mieux comprendre et à maîtriser cette compétition.

II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans le but d'étudier la puissance de sortie d'un laser à gaz carbonique en fonction de la longueur de cavité, nous avons commencé par construire un laser présentant par lui-même une excellente stabilité en gain et en fréquence.

Il est bien connu que la stabilité en fréquence d'un laser dépend essentiellement de la stabilité de la cavité réson-nante, c'est-à-dire du soin pris dans la réalisation mécanique de la cavité et dans son isolement, vis-à-vis des vibrations et de la dilatation.

Nous avons choisi le montage décrit ci-dessous pour le laser utilisé dans cette recherche (Fig. 1 et 2).

La cavité est constituée par 2 miroirs dorés concaves, de rayon de courbure commun égal à 4 mètres. (La cavité plan-plan a été écartée par suite de sa trop grande sensibilité au déréglage angulaire). L'un des miroirs est interne au tube, l'autre externe. La longueur de la cavité est de 2,4 mètres correspondant à un intervalle de 62,5 MHz entre modes axiaux.

Les inconvénients introduits par une cavité laser aussi longue sont, d'abord, le risque d'avoir plusieurs modes axiaux susceptibles d'osciller et ensuite celui de voir la dilatation jouer un rôle important.

En ce qui concerne le premier point, le laser à gaz carbonique est favorisé puisque la largeur Doppler est de l'ordre de 60 MHz et la plage d'oscillation d'un mode donné est généralement plus faible.

Avec la cavité choisie on est donc certain qu'un seul

mode axial pourra osciller à la fois.

La deuxième difficulté pourra être facilement résolue par l'utilisation de structures en Invar avec compensation de dilatation et éventuellement une enceinte à température régulée.

Dans notre montage, le support du miroir externe est fixé sur une glissière massive, dont la translation est commandée par deux barres d'Invar de diamètre 20 mm fixées au support du miroir interne.

Les modes non axiaux sont éliminés grâce à un diaphragme, d'ouverture réglable, placé dans la cavité. Si la compétition de modes n'est pas un problème pour le laser à gaz carbonique comme c'en est un pour le laser à He Ne, la compétition entre raies de vibration-rotation est un problème analogue spécifique des lasers moléculaires.

En effet, l'utilisation d'une cavité laser assez longue augmente les chances pour que différents modes axiaux se trouvent simultanément dans les profils de gain correspondant à différentes raies de vibration-rotation.

De même que pour différents modes dans le même profil Doppler, il existe un couplage entre les gains de différents modes dans différentes raies de vibration-rotation (par les collisions qui tendent à maintenir une distribution de Boltzmann parmi les niveaux de vibration-rotation).

Il est donc nécessaire d'introduire dans la cavité un système sélecteur de fréquences pour étudier la puissance de sortie sur une raie sans la perturbation créée par l'oscillation simultanée d'autres raies.

Ce système peut être un dispositif interférométrique

ou un élément dispersif (prisme ou réseau).

Dans ces expériences, nous avons choisi un prisme de sel afin de minimiser les pertes dans la cavité. Ceci se traduit par une dépendance de l'axe du laser vis-à-vis de la fréquence pour une position donnée des miroirs. Les pertes relatives pour les différentes raies dépendent donc de la position et de l'ouverture du diaphragme.

Le tube laser a un diamètre intérieur de 2,4 cm et est fermé par une fenêtre à l'angle de Brewster en chlorure de potassium. Cette fenêtre est maintenue par une monture métallique massive reposant sur les barres d'invar. Avec une deuxième fenêtre, on constitue une cuve dans laquelle une variation linéaire de pression d'air permet de faire varier lentement la longueur optique de la cavité.

Un réglage fin de cette longueur est obtenu par déformation de la liaison entre les barres d'invar et la glissière. D'autre part, le miroir externe est collé sur une céramique piézo-électrique (PZT 5 75 mm long) qui permet de faire varier la longueur de la cavité de l'intervalle entre quatre modes axiaux pour une tension variant entre 0 et 3 KV.

L'ensemble est placé sur une poutre métallique reposant sur deux plaques flexibles verticales pouvant osciller parallèlement à l'axe du laser. La fréquence d'oscillation correspondante étant de l'ordre de 1 Hz, on obtient ainsi un bon isolement vis-à-vis des vibrations horizontales de basse fréquence du bâtiment.

Le laser peut être rempli par un mélange de gaz carbonique et d'azote puis scellé. Mais dans la plupart de nos essais un écoulement de ces gaz a été utilisé et les débits (environ

350 ml/min STP pour un torr dans le tube), sont soigneusement régulés. Le mélange de gaz est excité sur une longueur de 1,4 m par une décharge électrique continue dont l'intensité (0-60 mA) est stabilisée. Le tube peut être refroidi par une circulation d'eau à température contrôlée.

Le faisceau de sortie obtenu par réflexion sur la lame sous incidence Brewstérienne est envoyé à travers un monochromateur Perkin Elmer soit sur une thermopile, soit sur une cellule Hg Cd Te.

Une puissance de plusieurs watts peut être obtenue grâce à une lame extractrice supplémentaire placée dans la cavité et dont l'angle avec l'axe du laser est réglable, le couplage par trou ayant été écarté par suite des instabilités qu'il introduit.

La stabilité en fréquence de ce laser n'a pas été déterminée directement par comparaison avec une source de référence ou par des expériences de battements. Elle a été estimée en utilisant les courbes de puissance de sortie en fonction de la longueur de la cavité à environ 10^8 pendant quelques secondes et à environ 3.10^7 pendant plusieurs heures. La stabilité résultante en puissance est de l'ordre de 2.10^2 pendant plusieurs heures [8]. Cette stabilité pourrait encore être améliorée par d'autres perfectionnements mais a été jugée suffisante pour les expériences qui font l'objet de cette étude. Il est à noter que cette stabilité a été obtenue dans l'environnement normal d'un laboratoire.

III - ETUDE DE LA PUISSANCE DE SORTIE EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA CAVITE

Un balayage approximativement linéaire dans le temps de la longueur de la cavité est obtenu soit par variation de pression dans la cuve placée dans la cavité, soit en appliquant une tension en dents de scie à la céramique piézoélectrique.

Il est possible en tournant le réseau du monochromateur d'observer la puissance d'oscillation sur l'une quelconque des raies de vibration-rotation. Cette puissance est enregistrée en fonction du temps dans le cas du balayage par pression et est envoyée vers une table traçante ou vers un oscilloscope dans le cas du balayage par céramique. Dans ce dernier cas, le balayage horizontal de la table traçante ou de l'oscilloscope est directement commandé par la tension appliquée à la céramique.

Malgré l'utilisation du prisme, on enregistre en général des profils correspondant à deux ou trois raies adjacentes, parce que les gains de deux raies adjacentes sont trop voisins.

La position relative des miroirs pour laquelle ces différentes raies oscillent dépend de la longueur totale du laser.

Comme nous l'avons déjà dit, les puissances sur différentes raies oscillant simultanément ne sont pas indépendantes à cause du couplage rotationnel.

Pour simplifier, considérons le cas de deux raies seulement. Si la longueur du laser est telle que quand une raie est balayée par un mode, l'autre ne l'est pas, les profils enregistrés n'ont aucune partie commune[†].

[†] Un tel ajustement de la longueur totale du laser nécessite de déplacer la glissière par rapport aux barres d'invar d'une distance importante, de l'ordre du millimètre, ce qui ne peut évidemment être obtenu au moyen des méthodes de balayage de longueurs décrites plus haut qui ne permettent de couvrir que quelques dizaines de microns.

Ceci se produit si la longueur du laser est telle que l'intervalle de fréquence entre les deux raies (environ 2 cm^{-1}) est égal à un nombre impair de fois c/4d.

Il est alors possible d'étudier la puissance de sortie sur chacune des raies étant donné qu'il n'y a alors aucune influence mutuelle des puissances sur les deux raies. On peut alors enregistrer pour chaque raie une série de profils correspondant chacun à un mode axial.

Si la pression dans le tube laser est suffisamment basse (< 1 Torr) ces profils présentent un creux central d'accord ou Lamb dip (Fig. 3).

On peut vérifier que la profondeur relative de ce creux décroît lorsque l'excitation décroît comme le prévoit la théorie de Lamb [5]. Le comportement serait inversé si ce creux était dû à la présence de deux modes.

Ce creux est visible sur n'importe quelle raie de vibration-rotation du gaz carbonique (à l'exception de la raie à 11 μ dont le gain provient de deux transitions différentes) que le laser soit scellé ou non.

La profondeur relative du creux décroît lorsque la pression augmente alors que sa largeur croît et pour des pressions supérieures à un torr le profil tend à être complètement plat. Il est possible d'ajuster à ces profils la formule† proposée par SZÖKE et JAVAN [54] :

$$E^2 = K \frac{G - L \exp(\omega - \omega_o)^2 / 2 \Delta \omega^2}{1 + \gamma \gamma' \left[\gamma'^2 + (\omega - \omega_o)^2\right]^{-1}}$$

où E est le champ électrique dans la cavité, G est le gain à vide

---

†Nous avons considéré cette formule comme un moyen empirique commode pour représenter les profils expérimentaux, indépendamment de toute justification théorique.

au centre de la raie Doppler, L est le taux de pertes par unité de longueur, ω_o est la fréquence du centre de la raie, ω est la fréquence d'oscillation du champ, γ et γ' sont les largeurs de raie respectivement relatives aux collisions fortes et faibles.

La largeur $\sqrt{2}\,\Delta\omega$ a été trouvée de l'ordre de 40 MHz.

Nous avons effectué une étude préliminaire de la variation de γ et γ' à 10.6 μ (P(22)) en fonction de la pression totale mesurée au centre du tube laser (Fig.4).

Cette représentation n'est donnée qu'à titre indicatif parce que les paramètres γ et γ' ne peuvent pas être facilement reliés à des sections efficaces de collision à cause de la grande hétérogénéité du milieu amplificateur due à la décomposition de CO_2 en CO et oxygène (jusqu'à 70 % à la sortie de l'écoulement)*.

Il n'a pas encore été possible de mettre en évidence une quelconque asymétrie due à la réponse moléculaire. Cette asymétrie serait actuellement masquée par les asymétries introduites par les perturbations des différentes raies les unes par les autres.

En effet pour les excitations élevées que nécessite l'observation correcte du Lamb dip, on observe des perturbations sur les ailes des profils correspondant aux régions communes d'oscillation de plusieurs raies (Fig.5).

Cette perturbation se traduit par une décroissance plus rapide de l'intensité sur les ailes de profils et par une asymétrie de ceux-ci, (c'est pourquoi on a aussi peu de précision dans la détermination des paramètres γ et γ').

---

* Néanmoins la nécessité d'introduire deux constantes γ et γ' distinctes est significative de l'existence d'une importante diffusion dans l'espace des vitesses.

Si on change la longueur totale du laser la largeur de la partie commune augmente. On obtient alors des profils qui se croisent pour les deux raies (Fig.6).

La puissance sur chaque raie est diminuée dans la partie commune mais un maximum sur chaque raie est obtenu pour la position du Lamb dip de l'autre. Si les centres des deux raies sont balayés simultanément le profil de la raie de gain le plus faible présente seulement un pic pointu et symétrique pour le réglage du Lamb dip de la raie de gain le plus fort (Fig.7).

La profondeur du creux enregistré quand deux raies oscillent simultanément est fortement augmentée par un effet de bascule entre les puissances sur les deux raies (Fig.8). Ceci permet l'observation de creux importants à des pressions pour lesquelles le creux serait à peine visible sans l'aide de la compétition rotationnelle.

Ces phénomènes sont très analogues à ceux observés pour la compétition entre deux modes dans un laser à He Ne [30]. Les conditions pour l'oscillation stable simultanée de plusieurs raies peuvent être discutées de la même façon que la compétition de modes dans la théorie de Lamb [5].

On peut montrer qu'au premier ordre de l'intensité des champs on peut écrire pour les raies notées 1 et 2 :

$$E_1^2 = K \frac{G_1 - L_1 \exp \frac{(\omega_1 - \omega_1^0)^2}{2\,\Delta\omega^2} - \theta_{12} E_2^2}{1 + \mathscr{L}(\omega_1 - \omega_1^0)}$$

$$E_2^2 = K \frac{G_2 - L_2 \exp \frac{(\omega_2 - \omega_2^0)^2}{2\,\Delta\omega^2} - \theta_{21} E_1^2}{1 + \mathscr{L}(\omega_2 - \omega_2^0)}$$

où E_1 et E_2 sont les champs pour les raies 1 et 2. $\mathcal{L}$ est le facteur lorentzien responsable du creux, θ_{12} et θ_{21} sont les coefficients de couplage exprimant la réduction de gain sur une raie due à la saturation par l'autre.

Si E_{10}^2 et E_{20}^2 sont les puissances de sortie sans perturbation mutuelle :

$$E_{10}^2 = K \frac{G_1 - L_1 \exp \frac{(\omega_1-\omega_1^o)^2}{2\Delta\omega^2}}{1+\mathcal{L}(\omega_1-\omega_1^o)} \quad , \quad E_{20}^2 = K \frac{G_2 - L_2 \exp \frac{(\omega_2-\omega_2^o)^2}{2\Delta\omega^2}}{1+\mathcal{L}(\omega_2-\omega_2^o)}$$

On obtient :

$$E_1^2 = \frac{E_{10}^2 - (\theta_{12}/\beta_1)\ E_{20}^2}{1 - \frac{\theta_{21}}{\beta_2}\frac{\theta_{12}}{\beta_1}}$$ (et une expression analogue pour E_2^2)

où $\beta_1 = \frac{1+\mathcal{L}(\omega_1-\omega_1^o)}{K}$ et $\beta_2 = \frac{1+\mathcal{L}(\omega_2-\omega_2^o)}{K}$

sont les coefficients de couplage des raies 1 et 2 avec elles-mêmes.

A faible pression on peut supposer :

$$\beta_1\ \beta_2 > \theta_{12}\ \theta_{21}$$

ce qui correspond à un couplage faible.

Si $E_{10} > E_{20}$ la condition de seuil pour la raie 2 s'écrit :

$$E_{20}^2 > \frac{\theta_{21}}{\beta_2} E_{10}^2$$

ce qui donne la condition $\beta_2 > \theta_{21}$.

Si les profils Doppler sont balayés simultanément, cette condition sera beaucoup plus facilement réalisée au voisinage du centre des fonctions de Lorentz. Ceci explique le pic pour la raie de gain le plus faible.

Si les pertes sur cette raie sont augmentées c'est-à-dire si $E_{10} >> E_{20}$ l'oscillation ne pourra avoir lieu que sur la raie 1.

De même si la pression est augmentée le couplage rotationnel augmente et une seule raie peut osciller à la fois alors que pour des pressions assez basses on peut avoir simultanément quatre ou cinq raies dans le même mode (Fig.9).

Si l'ouverture du diaphragme est augmentée, des modes d'ordre supérieur apparaissent présentant chacun le phénomène de Lamb dip et la position relative de ces modes est celle prévue par la théorie [68] .

IV - STABILISATION DU LASER AU CENTRE DU LAMB DIP

La fréquence du laser peut être asservie à celle du fond du Lamb dip par les méthodes classiques d'asservissement [81].

Une modulation de 2V à la fréquence de 40 Hz est appliquée à la céramique. La boucle d'asservissement est constituée par un amplificateur à détection de phase suivi d'un amplificateur différentiel commandant un amplificateur continu dont la sortie est appliquée à la céramique piézoélectrique. La constante de temps de la boucle a été prise égale à une seconde.

Pour illustrer le gain en stabilité, le signal de sortie

de l'amplificateur à détection de phase a été enregistré sur une table traçante XY (Fig.10) :

A - en fonction de la tension continue qu'on a fait varier manuellement avec la boucle d'asservissement ouverte (courbe discriminante);

B - en fonction du temps pendant cinq minutes avec le laser initialement réglé à la fréquence du Lamb dip sans asservissement ;

C - en fonction du temps pendant cinq minutes avec asservissement.

V - APPLICATION A L'ETUDE DE L'ABSORPTION DU RAYONNEMENT DU LASER A GAZ CARBONIQUE PAR LES GAZ

Le laser à gaz carbonique est de plus en plus utilisé comme source d'excitation d'autres molécules, les raies du laser à CO_2 étant en plus ou moins bonne coïncidence avec les raies d'absorption de gaz, tels que l'ammoniac, l'hexafluorure de soufre, les hydrocarbures, le bromure de méthyle...

L'étude de ces coïncidences est importante pour connaître les conditions d'excitation de ces gaz par le laser à CO_2.

Le laser stable que nous avons réalisé est un excellent outil pour ces études soit en stabilisant la fréquence soit en balayant celle-ci à travers le profil Doppler du CO_2. La stabilité en puissance de ce laser est telle qu'on n'a pas besoin de faisceau de référence. Une cuve d'absorption est placée entre le laser et le monochromateur. En commençant avec une cuve vide, les

profils de sortie du laser en fonction de la longueur de cavité sont enregistrés pour différentes pressions du gaz étudié (Fig.11).

Une étude systématique a été entreprise mais nous ne donnerons ici à titre d'exemple que le cas de l'absorption de P(20) par l'ammoniac.

Le coefficient d'absorption a été porté en fonction de la pression d'ammoniac pour différentes fréquences autour de celle du Lamb dip de P(20). Pour des pressions d'ammoniac allant jusqu'à 10 cm Hg, ces courbes peuvent être ajustées par la formule suivante, supposant une forme de raie de Lorentz (Fig.12):

$$k_\nu = \frac{S_o}{\pi\gamma_o} \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu-\nu_o}{\gamma_o P}\right)^2} = \frac{A}{1 + \frac{a^2}{P^2}}$$

avec :

$$A = \frac{S_o}{\pi\gamma_o} \qquad \text{et} \qquad a = \frac{|\nu-\nu_o|}{\gamma_o}$$

où S_o est la force de la raie d'absorption, γ_o le coefficient d'élargissement par la pression et γ_o la fréquence du centre de la raie d'absorption.

Ces courbes présentent un point d'inflexion pour $k_\nu = A/4$ et $P = a/\sqrt{3}$. La tangente d'inflexion traverse l'axe des pressions pour $P = \frac{a}{3\sqrt{3}}$ et l'axe des coefficients d'absorption pour $k_\nu = -\frac{A}{8}$.

Cette propriété peut être utilisée pour une détermination rapide de A et a .

Etant donné que $\nu - \nu_o$ est généralement trop faible pour être accessible par la Spectroscopie classique, une valeur approchée de ce paramètre peut être obtenue à partir de la variation de a en fonction de la fréquence sur la plage d'oscillation du laser.

Pour l'absorption de P(20) par l'ammoniac, les mesures préliminaires fournissent :

$$A = 0,044 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$$

$$a_{LD} = 31,8 \pm 0,2 \text{ torr}$$

$$\nu_{LD} - \nu_o = - 220 \pm 30 \text{ MHz}$$

où ν_{LD} est la fréquence du Lamb dip de P(20) et a_{LD} la valeur correspondante de a, à partir de laquelle on peut déterminer :

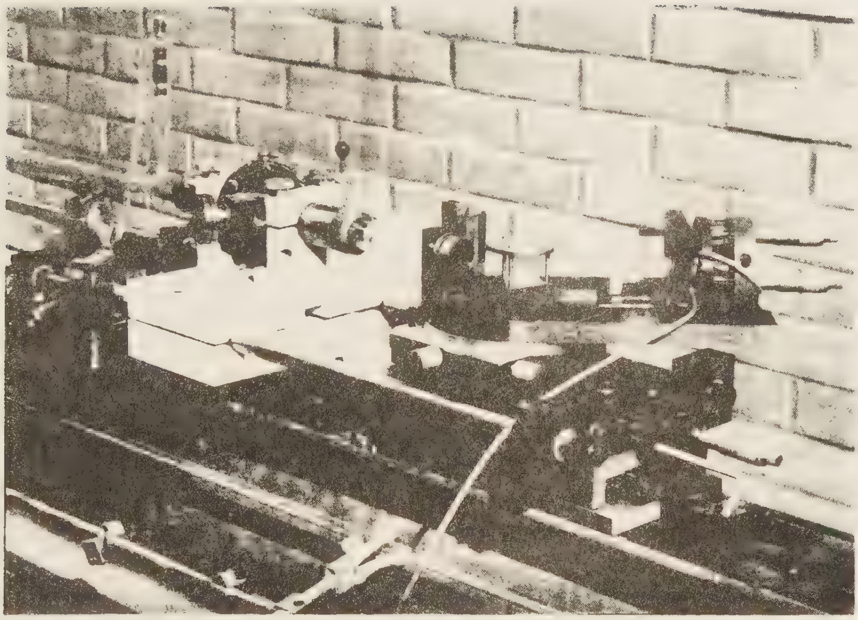
$$S_o = 0,029 \pm 0,004 \text{ cm}^{-2}/\text{torr}$$

et :

$$\gamma_o = 7 \pm 1 \text{ MHz/torr}$$

Si la pression d'ammoniac est augmentée au delà de 10 cm Hg l'absorption augmente à nouveau à cause des raies d'absorption voisines.

La méthode utilisant la tangente d'inflexion n'est applicable que si les conditions sont telles que la formule de Lorentz s'applique quelle que soit la pression c'est-à-dire qu'il faut que la raie laser se trouve sur les ailes de la raie d'absorption. Dans le cas où la raie laser se trouve trop près du centre de la raie d'absorption (par exemple dans le cas de l'absorption de P(20) par le bromure de méthyle ou de P(32) par l'ammoniac) il faut utiliser un profil de Voigt.



Vue partielle du laser montrant le miroir externe avec la céramique piézoélectrique, le prisme, le diaphragme, la fenêtre sous incidence de Brewster, la cellule à pression variable, la glissière et les barres d'invar.

Figure 1

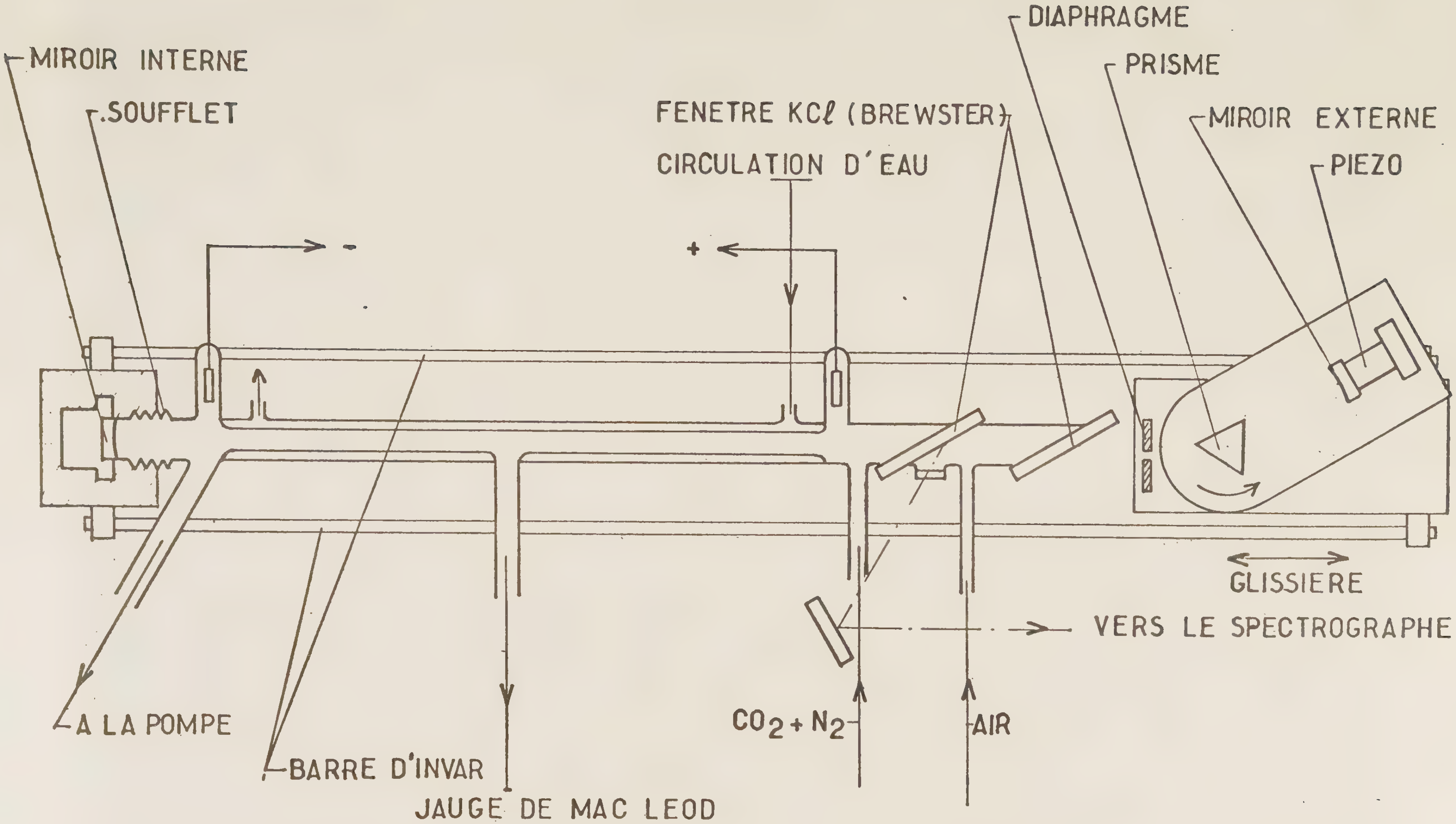


Figure 2

Schéma du laser

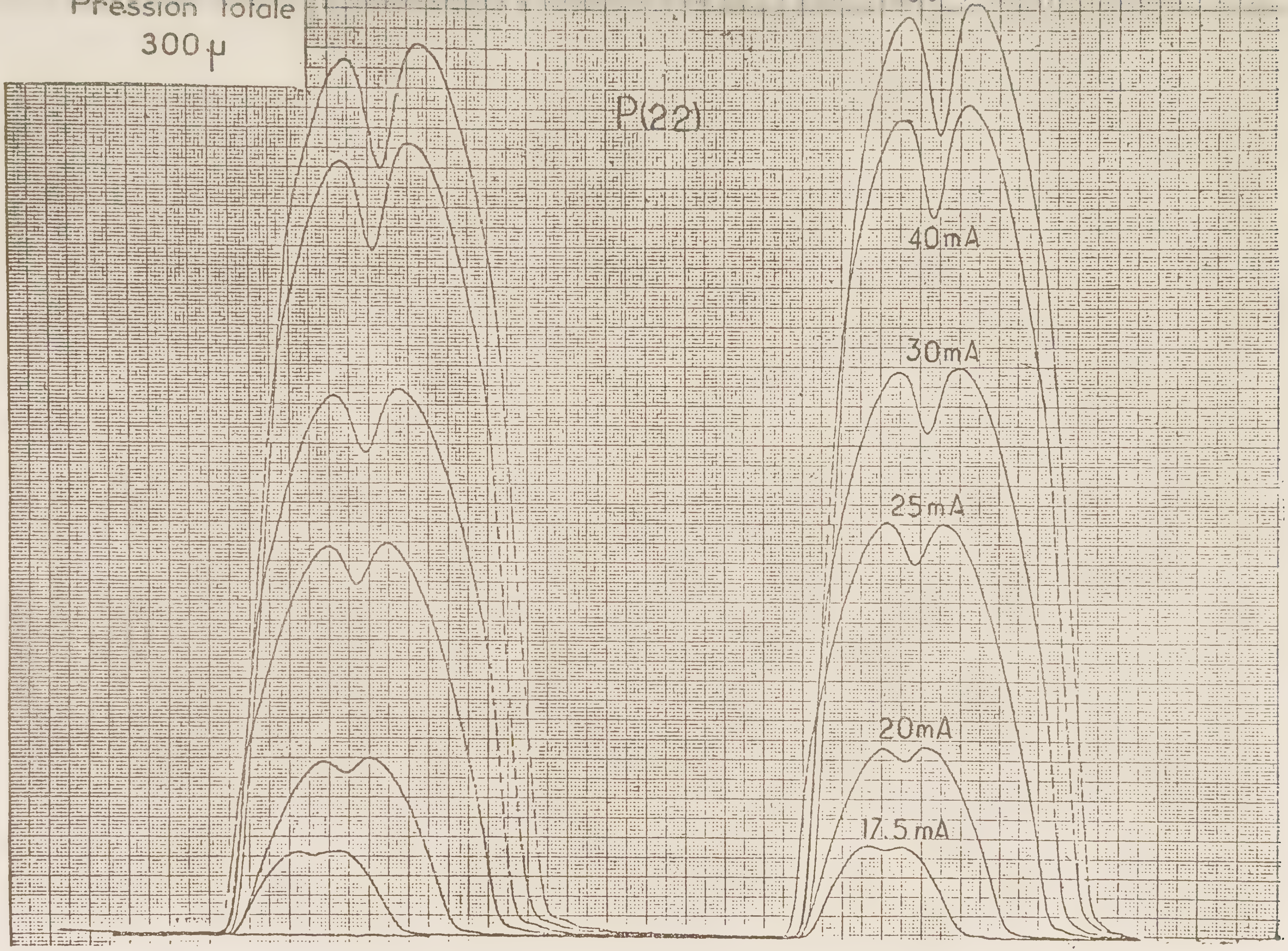


Figure 3

Puissance de sortie sur la raie P(22) en fonction de la longueur de la cavité pour différents courants d'excitation

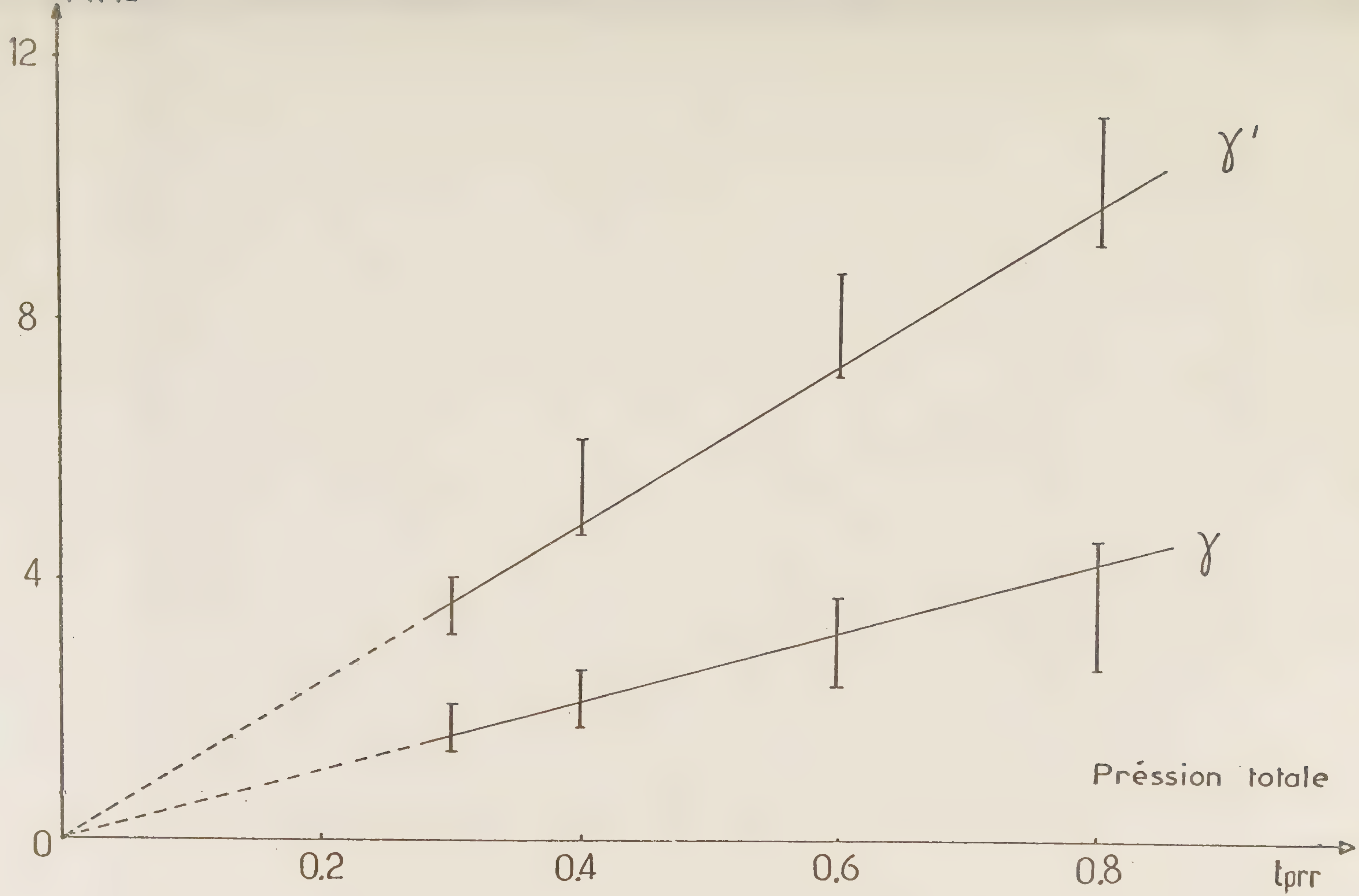


Figure 4

Variation de γ et γ' en fonction de la pression totale pour la raie P(22), (10.61 μ)

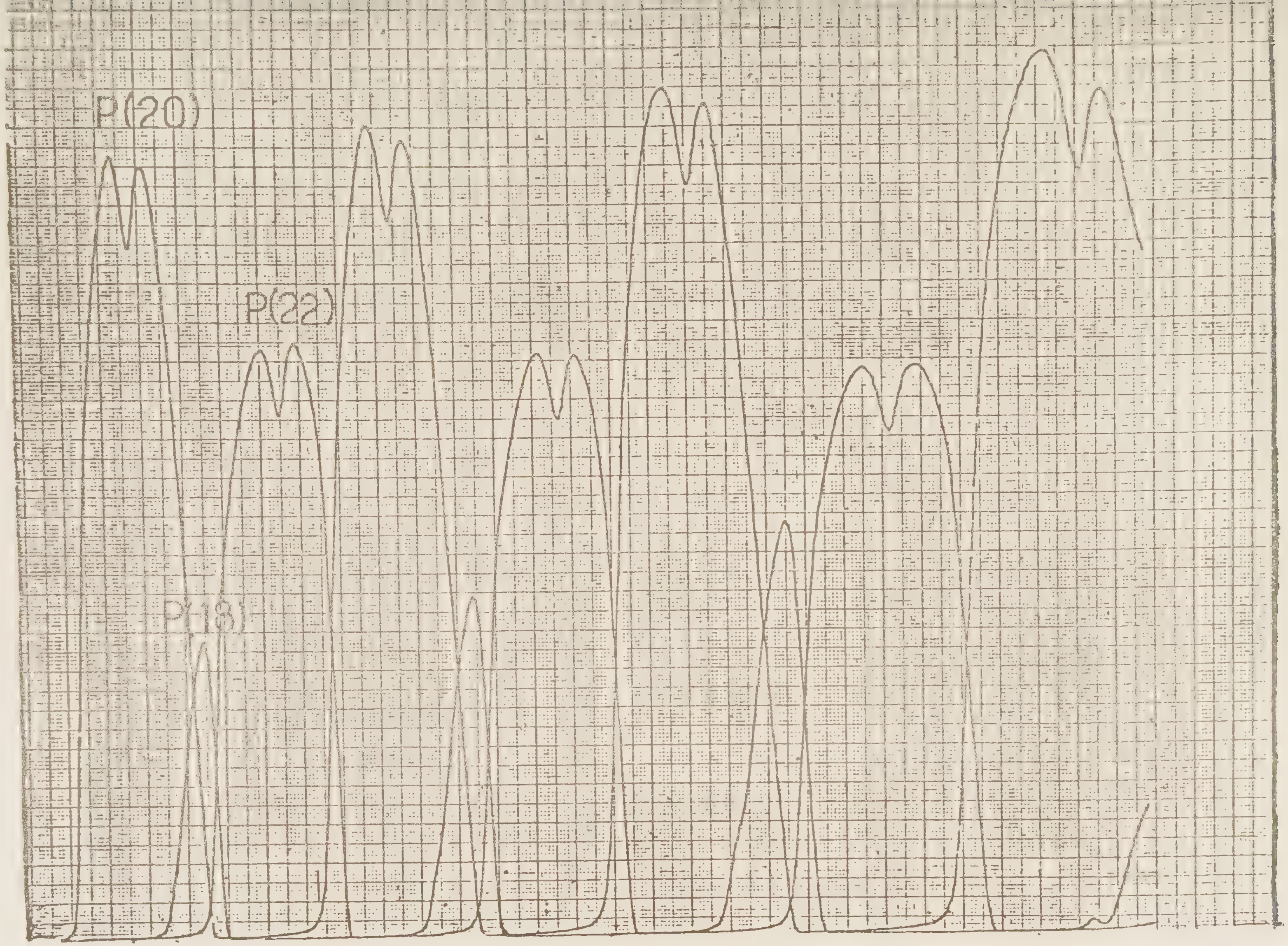


Figure 5

Puissance de sortie en fonction de la longueur de la cavité pour trois raies adjacentes

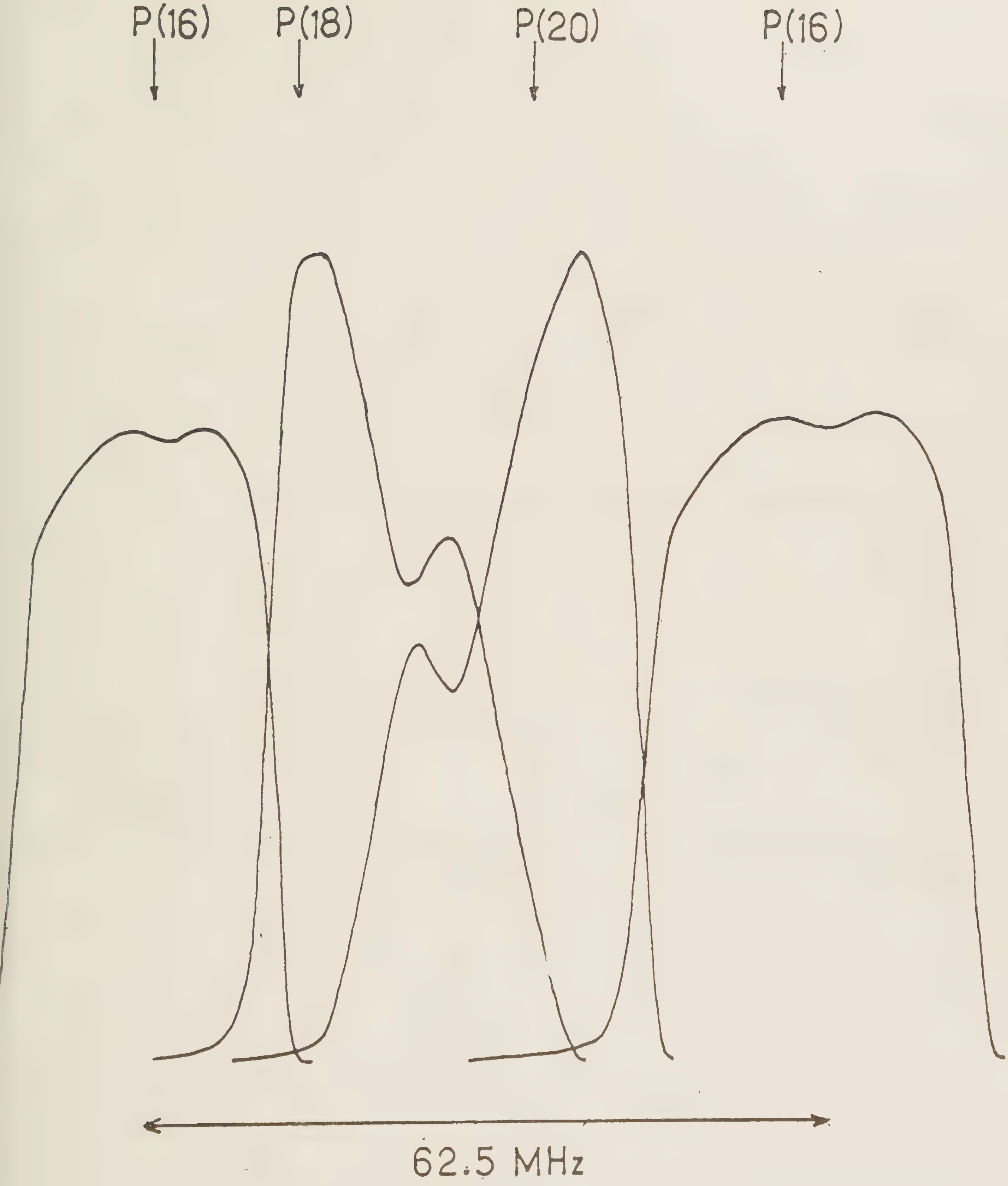


Figure 6

Profils de puissance de sortie obtenus quand la région commune d'oscillation de deux raies est augmentée.

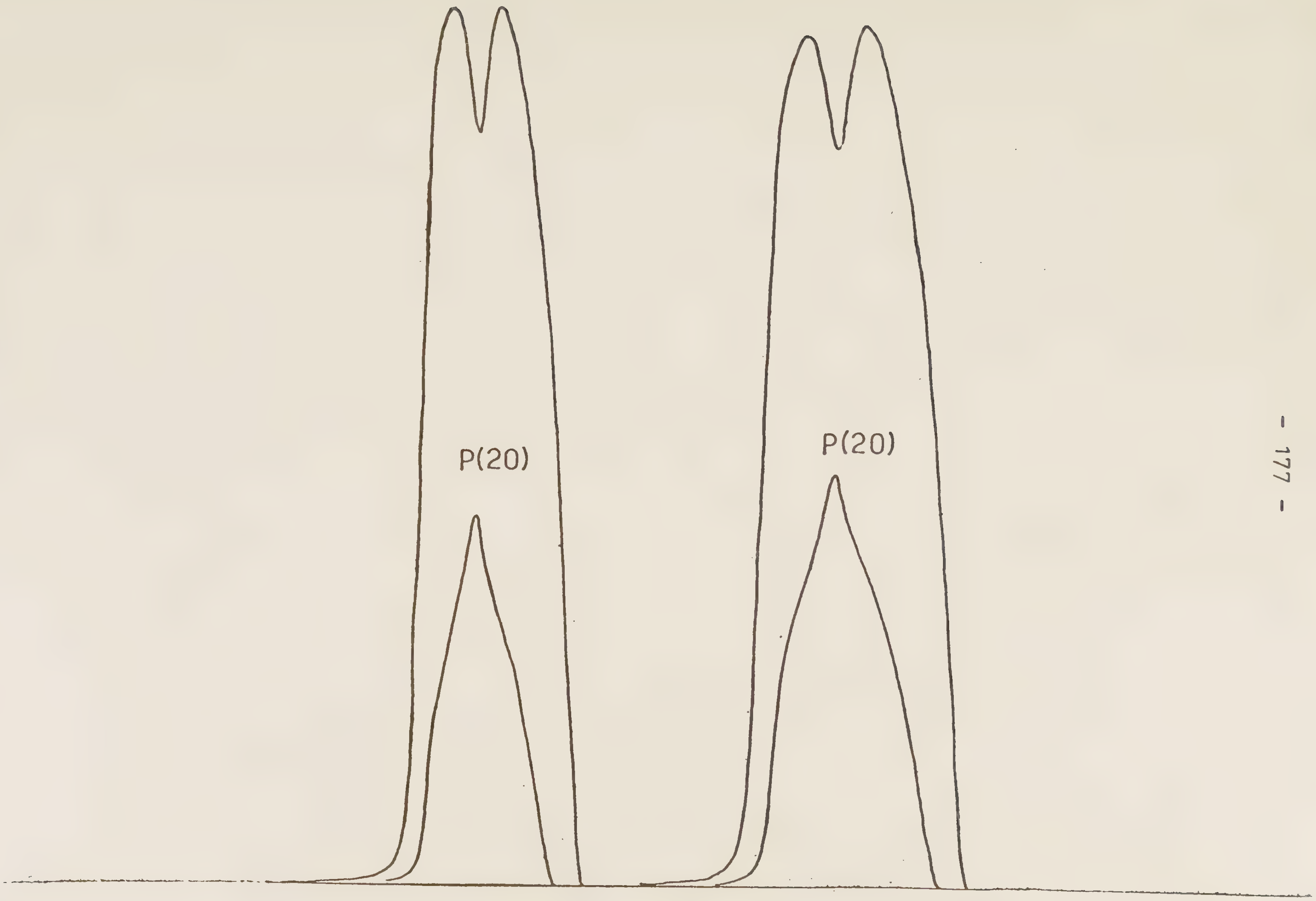


Figure 7

Puissance de sortie en fonction de la longueur de la cavité obtenue quand les centres de deux raies sont balayés simultanément

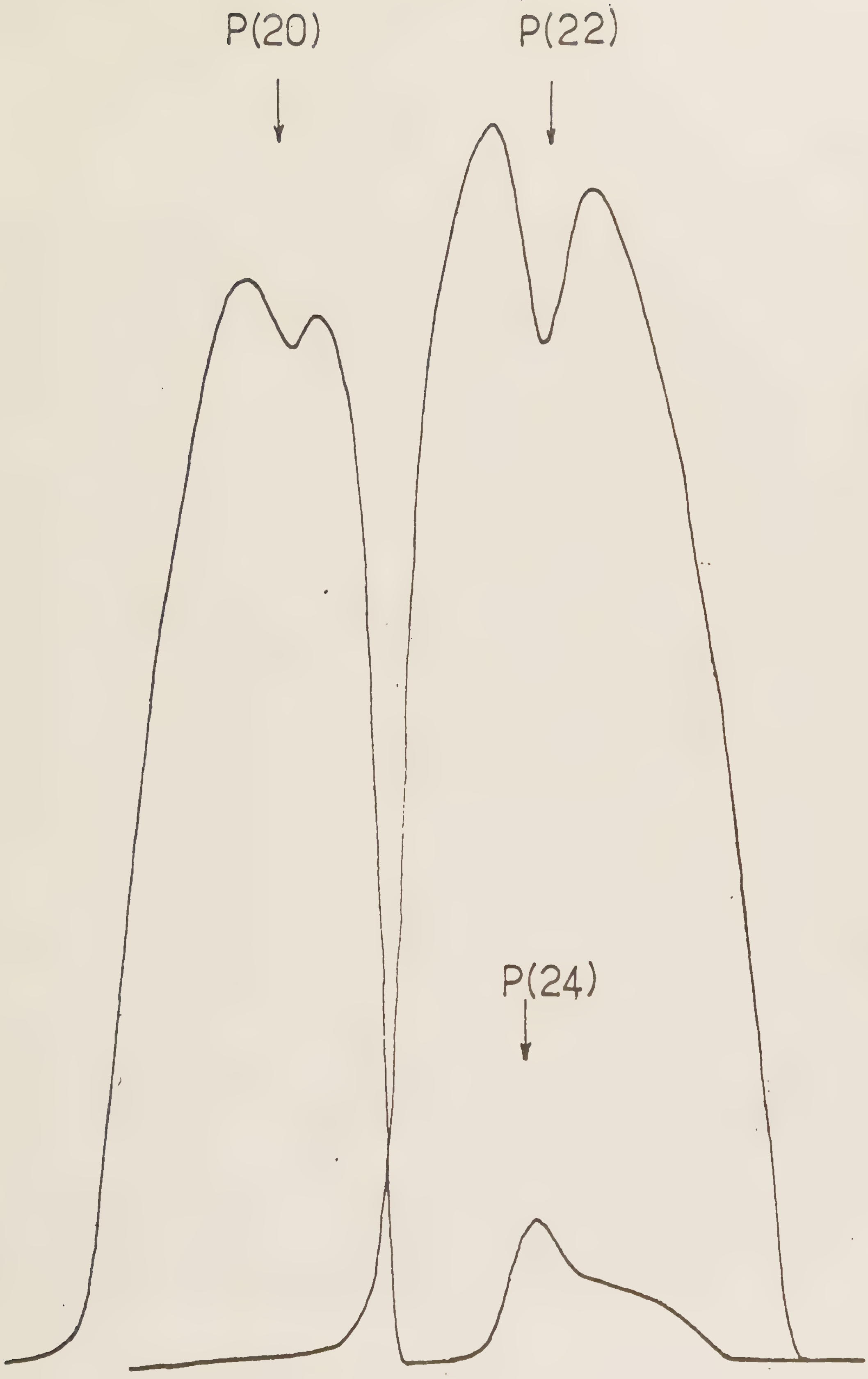


Figure 8

ugmentation de la profondeur du creux quand deux raies oscillent simultanément

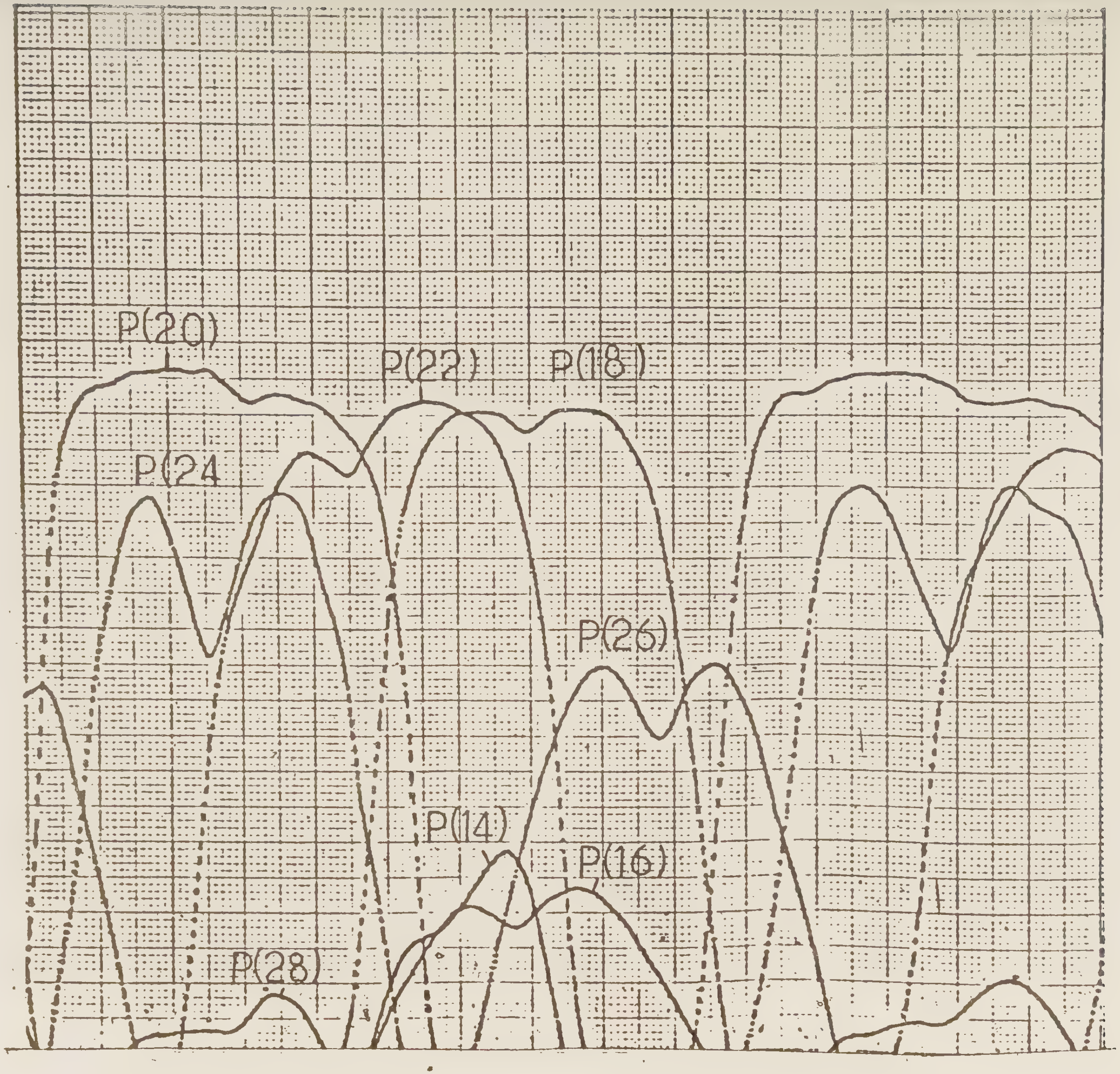


Figure 9

Profils de puissance de sortie obtenus sans prisme.

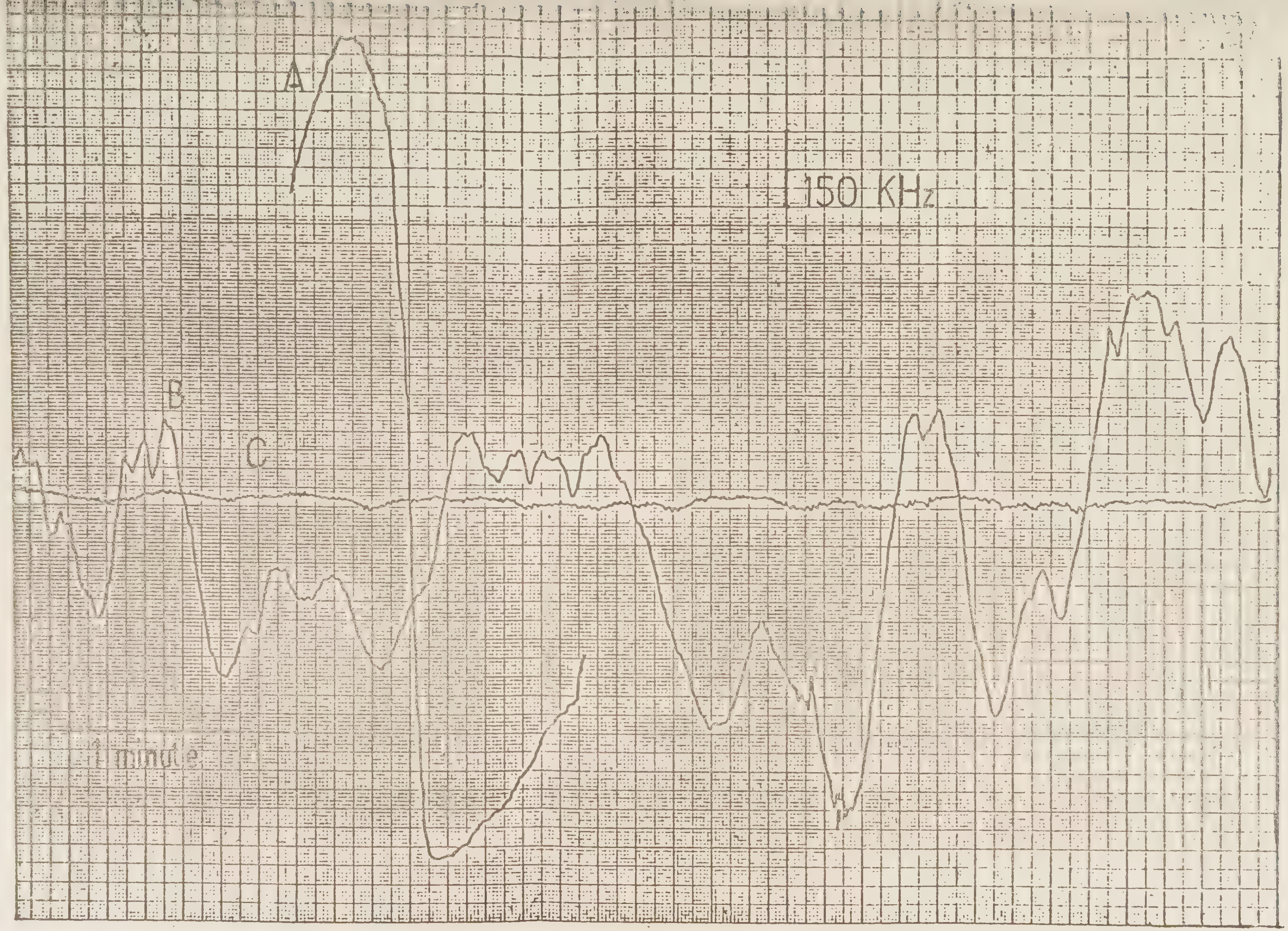


Figure 10

Signal de sortie de l'amplificateur à détection de phase sans asservissement (courbe A : en fonction de la tension continue) appliquée à la céramique piézoélectrique; courbe B : en fonction du temps) et avec asservissement,(courbe C : en fonction du temps).

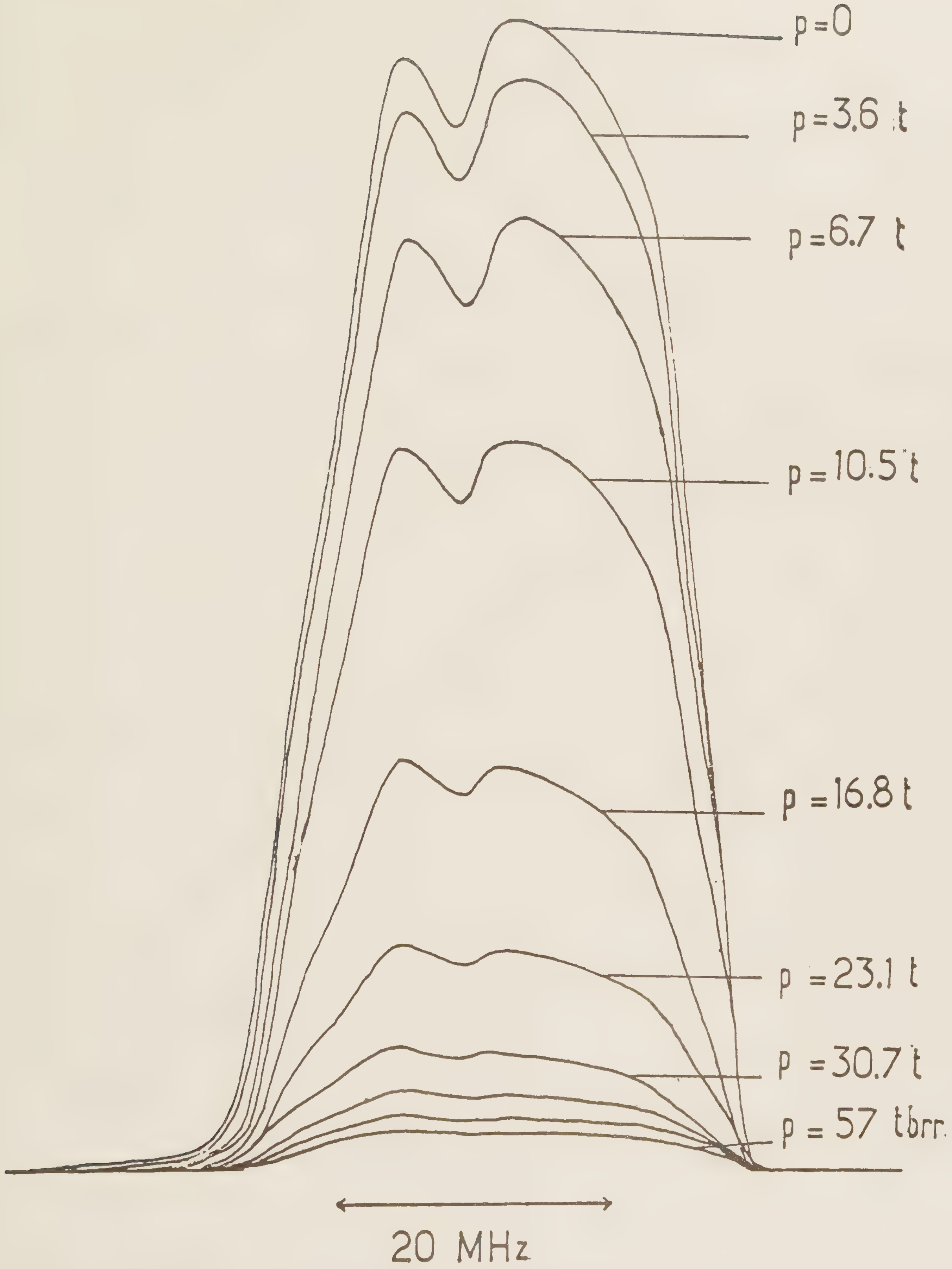


Figure 11

Profils de puissance de sortie sur P(20) après absorption par l'ammoniac sous différentes pressions

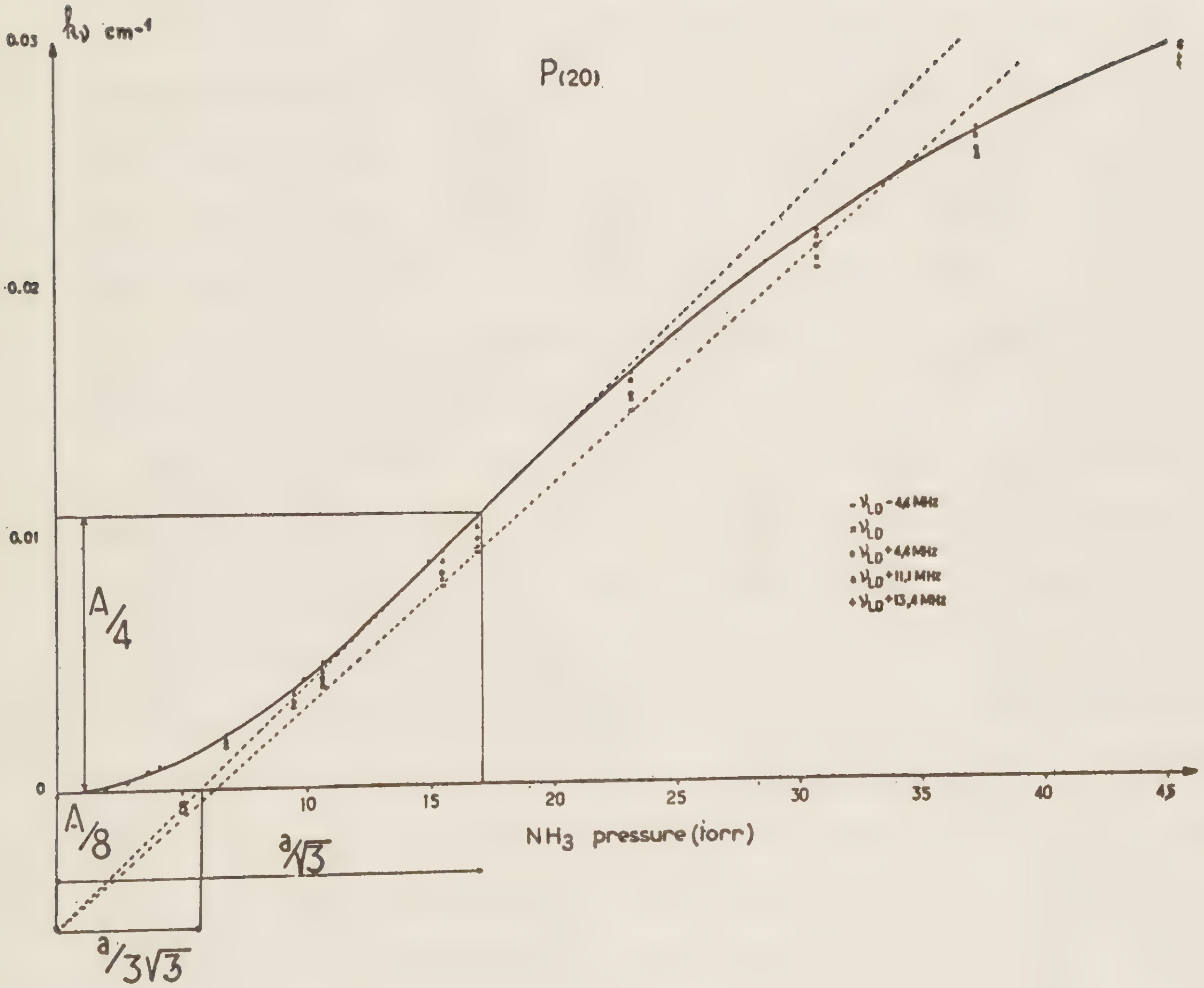


Figure 12

Coefficient d'absorption de l'ammoniac en fonction de la pression pour différentes fréquences dans le profil d'émission du laser autour du creux de P(20)

VI - CONCLUSION

Le phénomène de "Lamb dip" que nous avons mis en évidence pour le laser à gaz carbonique permet une stabilisation aisée de ce laser sur n'importe laquelle des raies de vibration-rotation qu'il fournit. La méthode s'applique également aux autres lasers moléculaires (N_2O,[82], H_2O [41], CO [83]. Elle est donc très générale. Il faut seulement prendre garde à ne permettre qu'à une seule raie d'osciller à la fois. Bien que le rapport signal sur bruit soit excellent, la largeur relative du Lamb dip ($\sim 10^{-7}$) ne devrait cependant pas permettre d'espérer une stabilité à long terme et une reproductibilité supérieure à 10^{-9}. On pourrait tenter de réduire la largeur du Lamb dip en augmentant la longueur de la décharge ce qui permettrait de diminuer encore la pression. Cette méthode est rendue partiellement caduque par l'utilisation de l'absorption saturée que nous décrivons au chapitre suivant mais mérite peut-être encore d'être explorée. En ce qui concerne la technologie du laser lui-même, il est maintenant facile de concevoir une nouvelle génération de lasers possédant une bien meilleure stabilité indépendamment de tout asservissement. La structure mécanique du laser peut être rendue beaucoup plus rigide; par exemple en forant dans la masse un matériau peu dilatable comme l'invar. La cause essentielle d'instabilité de notre laser est l'existence d'un trajet non protégé dans l'air. On peut supprimer ce trajet, et la lame sous incidence brewstérienne en utilisant par exemple un réseau sous vide. Il subsiste alors les fluctuations de longueur optique dues aux turbulences et aux instabilités de plasma dans le tube amplificateur. On peut envisager de supprimer la plus importante de ces deux causes de fluctuations soit en supprimant le

flux de gaz (fonctionnement en laser scellé) soit en supprimant la décharge dans la cavité en revenant à une excitation externe du gaz carbonique par l'azote activé [24] Dans ce dernier cas on prendra soin de maintenir un nombre de Reynolds inférieur à 2000. Ces perfectionnements sont en tout cas nécessaires pour le développement des méthodes utilisant l'absorption saturée que nous allons décrire maintenant.

C H A P I T R E   V

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE DE DIVERSES MOLECULES AU MOYEN DES LASERS A CO_2 ET N_2O.

METHODES EXPERIMENTALES

I - INTRODUCTION

Nous consacrerons ce chapitre aux résultats que nous avons obtenus en spectroscopie d'absorption saturée avec les lasers à CO_2 et à N_2O et à leur application à la stabilisation en fréquence de ces lasers. Nous avons déjà vu que la spectroscopie d'absorption saturée n'est pas autre chose que la transposition en spectroscopie d'absorption du phénomène de "Lamb dip". Elle repose donc sur le fait que la saturation de l'absorption d'une onde plane par une deuxième onde de même fréquence mais de vecteur d'onde opposé ne peut avoir lieu que pour le centre d'une raie élargie par effet Doppler. Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas des transitions de vibration-rotation des molécules pour lesquelles l'élargissement homogène peut être rendu très faible à basse pression : de quelques dizaines à quelques centaines de kilohertz ; d'où une réduction de la largeur de raie par un facteur 100 à 10.000 par rapport aux largeurs Doppler.

Nous commencerons ce chapitre par un exposé des méthodes expérimentales utilisables en spectroscopie d'absorption saturée et par la description du montage que nous avons retenu pour nos expériences.

Figure - 1 -

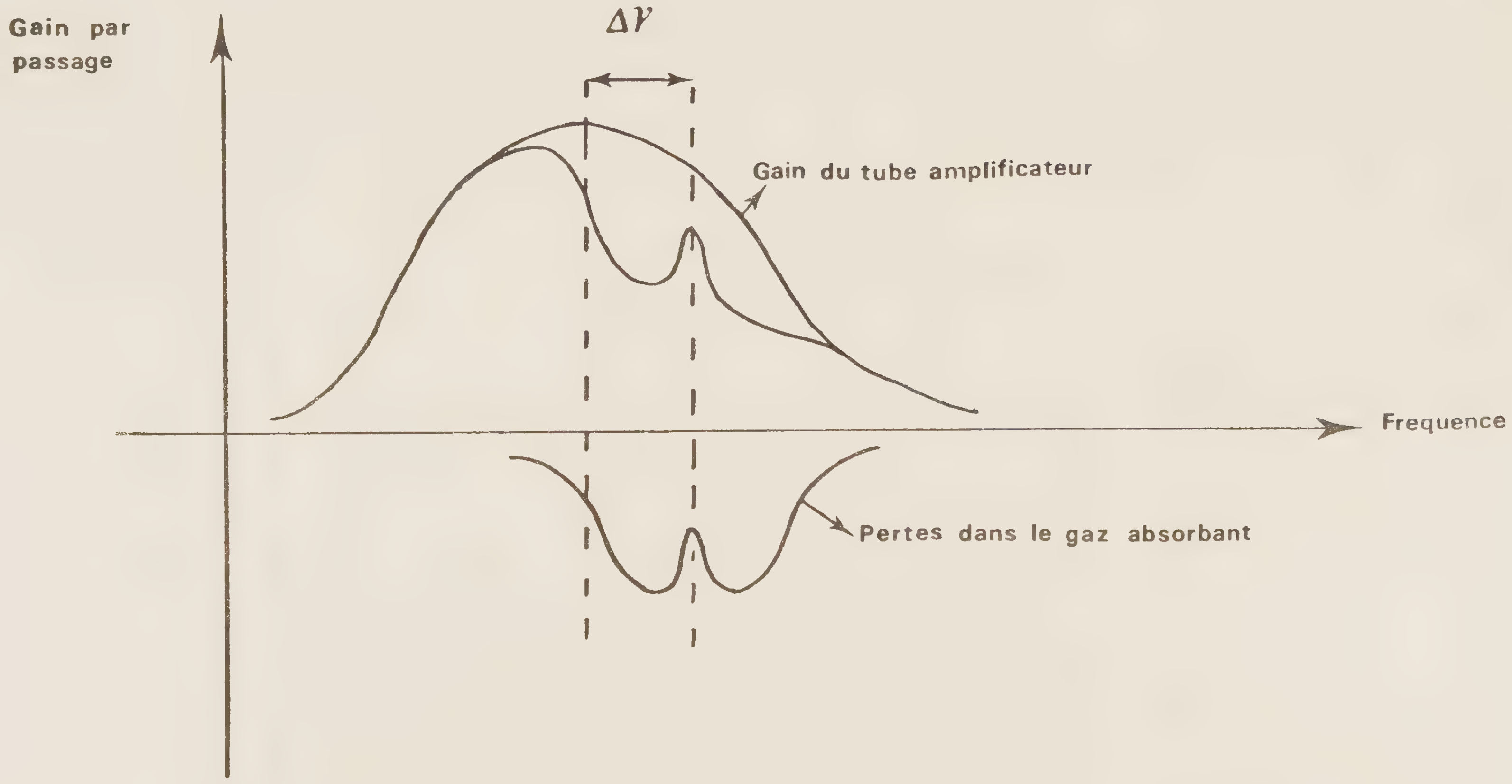


Figure - 2 -

II - METHODES EXPERIMENTALES EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION SATUREE

Dans ses méthodes la spectroscopie d'absorption saturée ne se distingue de la spectroscopie d'absorption classique que par la nécessité de soumettre le gaz à deux faisceaux de même fréquence mais de directions opposées dont l'un au moins doit être assez intense pour saturer l'absorption.

Ici encore, on peut profiter du fait que cette situation se trouve tout naturellement réalisée dans la cavité d'un laser. Le gaz absorbant sera donc placé dans une cuve à côté de la cellule d'amplification (fig. 1). Le gain total par passage sera la différence entre le gain du tube amplificateur (en général à pression assez forte pour ne pas présenter le phénomène de Lamb dip) et les pertes dues au gaz absorbant (fig. 2). Le pic d'absorption saturée donnera lieu à un pic dans le profil de gain résultant et ce pic se répercutera à son tour sur le profil de puissance de sortie du laser sous la forme d'un Lamb dip inverse. On bénéficie évidemment du facteur de surtension élevé de la cavité. C'est la méthode inaugurée par LEE et SKOLNICK [10] pour le néon à 6328 Å et remarquablement mise à profit par J. HALL et D. BARGER pour le méthane à 3,39 μ. Cette méthode qui a l'avantage de la simplicité souffre de nombreuses contraintes en liant étroitement le fonctionnement de la source au phénomène à observer. L'inconvénient majeur est que le pic d'absorption ne coïncide en général pas avec le sommet du profil d'émission. (Cette coïncidence peut parfois être réalisée en jouant sur le déplacement de la raie d'émission avec la pression, à condition que l'écart soit faible et dans le bon sens, comme dans le cas exceptionnel du méthane à 3,39 μ). Cet écart s'accompagnera

d'un entraînement de fréquence par la raie d'amplification lorsqu'on cherchera à stabiliser le laser sur le sommet du Lamb dip inverse, ce qui est tout à fait préjudiciable à cette stabilisation.

Un deuxième inconvénient est la difficulté de jouer librement avec la géométrie du faisceau. Or nous savons qu'il est nécessaire d'agrandir celui-ci autant que possible pour diminuer la largeur de raie. Cette opération introduit des pertes considérables dans la cavité et se fait aux dépens de la stabilité à court terme. Enfin la pression du gaz absorbant est imposée dans une gamme assez étroite pour le bon fonctionnement de la source.

Si la cuve d'absorption est remplie progressivement alors que le laser oscille,on pourra augmenter la pression de façon importante sans couper l'oscillation,à cause de la saturation permanente de l'absorption. Mais si le laser est arrêté on ne pourra plus le faire osciller à nouveau sans baisser considérablement la pression (en passant d'ailleurs par un stade de déclenclement passif). Nous avons été victimes d'un tel phénomène d'hystérèse lors de nos premières expériences avec l'hexafluorure de soufre et le laser à gaz carbonique début 1969. Il est donc plus souple lorsqu'on dispose d'une densité d'énergie suffisante d'utiliser une cuve extérieure à la cavité, le laser ne jouant plus que le rôle de source.

Le montage le plus simple est celui représenté sur la figure 3, dans lequel la lumière issue du laser effectue un aller et retour dans la cuve par réflexion sur un miroir extérieur. C'est la méthode utilisée par plusieurs auteurs pour SF_6 [13] et NH_2D [84] . Comme en spectroscopie classique on effectue une

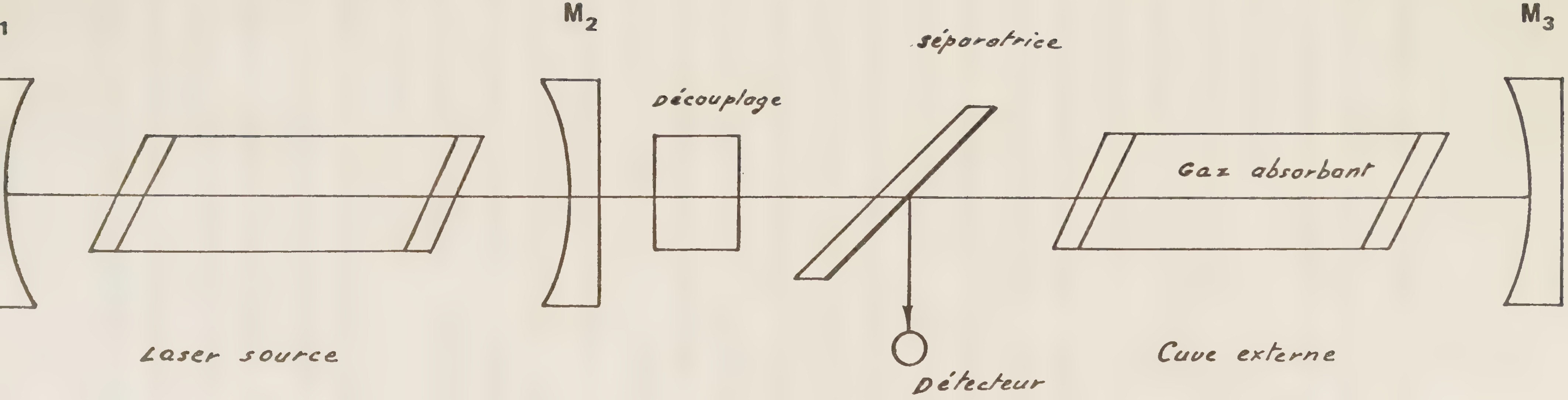

M₁
M₂
M₃
découplage
séparatrice
Gaz absorbant
Laser source
Détecteur
Cuve externe

Figure - 3 -

détection synchrone à la fréquence de modulation soit de l'amplitude du faisceau laser, soit de sa fréquence, soit d'un champ électrique ou magnétique créant un effet Stark ou Zeeman sur la raie étudiée.

Observons que le schéma de la figure 3 n'est pas autre chose qu'un système à trois miroirs, ou si l'on préfère, un système de deux cavités couplées. Or nous avons vu au Chapitre II que le fonctionnement du laser était très sensible à toute variation d'impédance extérieure c'est-à-dire aux variations de l'amplitude et de la phase du faisceau qui revient dans la cavité. Il est donc nécessaire d'introduire entre le laser et son utilisation extérieure un isolateur optique ou tout autre forme de découplage. Il existe plusieurs solutions à ce problème dont aucune n'est réellement très satisfaisante. Comme on ne peut pas tricher avec le principe de retour inverse de la lumière dans le vide, il faut soit utiliser un système non réciproque fondé sur la création d'une anisotropie dans un milieu matériel, soit introduire une différence entre les faisceaux aller et retour. Cette différence ne peut porter que sur l'amplitude, la polarisation, le vecteur d'onde ou la phase des deux faisceaux, et éventuellement sur leur époque ou leur position dans l'espace. Examinons rapidement ces différentes possibilités.

Pour fabriquer une non-réciprocité on fera appel à un effet imposant une direction privilégiée à un milieu. Le plus connu est l'effet Faraday dans lequel un champ magnétique longitudinal donne lieu à une rotation du plan de polarisation de sens opposé pour des directions de propagation opposées. Pour une rotation de 45° un système de polariseurs croisés permet une bonne

élimination du faisceau retour. Les matériaux utilisables sont des solides ferromagnétiques (ex.: ferrites, type Y I G), semi-conducteurs (ex.: InSb) des liquides (ex.: CS_2), des gaz (ex.: $CF_2\ Cl_2$) ou encore des plasmas.

Un autre exemple d'effet non-réciproque est l'entraînement des ondes par un milieu matériel en mouvement (Fizeau). Cet effet pourrait être utilisé pour créer un déphasage différent à l'aller et au retour. On peut aussi créer un décalage Doppler constant entre la source et l'utilisation par déplacement d'un miroir ou par une variation continue d'indice.

Enfin nous avons déjà souligné que la saturation de l'absorption d'un gaz permet de créer une non-réciprocité lorsque la fréquence de l'onde est distincte du centre d'une raie élargie par effet Doppler. C'est ici la lumière elle-même qui crée une flèche dans le milieu vis-à-vis de l'absorption ou de la dispersion d'une onde de faible intensité. Si donc on dispose de plusieurs gaz absorbants dans la même région spectrale, l'un d'eux pourra servir à parfaire le découplage lors de l'étude des autres.

En l'absence de système non-réciproque nous avons dit qu'on pouvait fonder le découplage sur une différence entre les faisceaux aller et retour. Cette différence peut porter sur la polarisation. Le classique "piège à lumière" consiste à introduire une simple lame $\lambda/4$ dont les lignes neutres sont à 45° par rapport au plan de polarisation de la lumière incidente. Celle-ci est transformée en lumière circulaire qui revient en tournant en sens inverse et se transforme donc au retour par la lame $\lambda/4$ en lumière polarisée rectilignement à angle droit par rapport à la lumière sortant du laser. Un polariseur suffira alors à son élimination.

Une version adaptée au montage en anneau que nous décrivons plus loin consiste à placer une lame $\lambda/2$ sur le trajet de l'anneau.

Le découplage peut en partie porter sur une grande différence entre les amplitudes des faisceaux aller et retour. Le faisceau de retour ne jouant que le rôle de faisceau sonde peut être rendu considérablement plus faible que le faisceau aller qui doit saturer l'absorption du milieu. Cette opération présente l'avantage de donner un meilleur contraste aux pics d'absorption saturée mais on risque en détruisant la symétrie de l'expérience d'introduire une asymétrie des raies d'absorption saturée. Nous pouvons donner un exemple d'une telle cause possible d'asymétrie: l'onde de saturation va saturer la dispersion de façon asymétrique de part et d'autre du centre de la raie pour l'onde faible. Le vecteur d'onde de cette dernière sera donc légèrement différent pour les fréquences correspondant aux deux flancs de la raie donnant lieu, au deuxième ordre, à des effets Doppler légèrement différents.

La phase de l'onde peut être aussi utilisée pour éviter tout retour vers le laser source. La figure 4 représente un montage dans lequel la combinaison de deux systèmes identiques sous forme d'un interféromètre de Michelson permet par un simple déphasage de $\lambda/2$ entre les deux ondes retour d'annuler tout effet sur le laser source.

On peut jouer sur le vecteur d'onde du faisceau retour pour empêcher le retour dans la cavité soit en lui donnant une direction très légèrement différente, soit en utilisant sa divergence combinée avec un isolement focal. Les deux méthodes introduisent évidemment un effet Doppler résiduel. En théorie on pourra séparer au foyer d'une lentille deux images correspondant à un

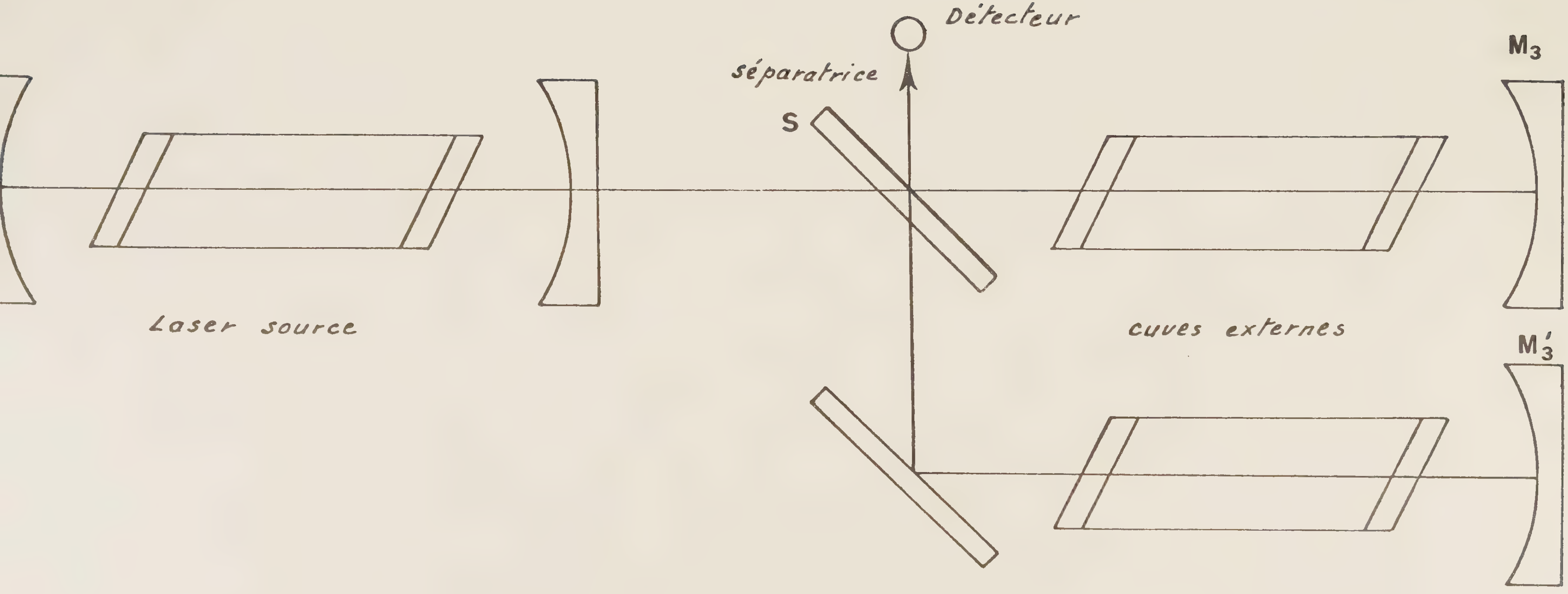


Figure - 4 -

décalage angulaire de l'ordre de λ/w où w est le diamètre de faisceau ; c'est-à-dire que l'effet Doppler supplémentaire introduit serait simplement de l'ordre de l'effet Doppler résiduel lié au diamètre fini du faisceau. En pratique on doit consentir à des élargissements beaucoup plus importants.

Dans un laser en impulsions le découplage est automatiquement assuré par le fait que le faisceau revient après l'arrêt de l'oscillation. Ceci revient à consentir un élargissement lié à la durée finie de l'interaction. Pour exploiter le décalage dans le temps entre l'aller et le retour de la lumière par une "méthode de roue dentée", il faudrait une distance prohibitive entre le laser et le miroir M_3. Enfin on peut décaler dans l'espace le faisceau retour comme nous l'avons représenté sur la figure 5. Cette méthode permet un découplage presque idéal mais se traduit par une perte importante de signal car on ne peut plus compter que sur la classe de molécules traversant successivement les deux faisceaux, ce qui correspond à un angle solide très réduit.

Aucune méthode de découplage n'est efficace à cent pour cent et c'est là une des grosses difficultés de la spectroscopie d'absorption saturée surtout quant à son application à la stabilisation des lasers. La solution actuelle consiste à combiner plusieurs des méthodes précédentes.

Pour nos premières expériences en 1969 nous avons tenté d'apporter des perfectionnements au dispositif de la figure 3. Ces améliorations visaient à augmenter la sensibilité de la méthode pour étudier les très faibles pics d'absorption saturée qu'on peut obtenir dans le gaz carbonique pur à température ordinaire. Pour

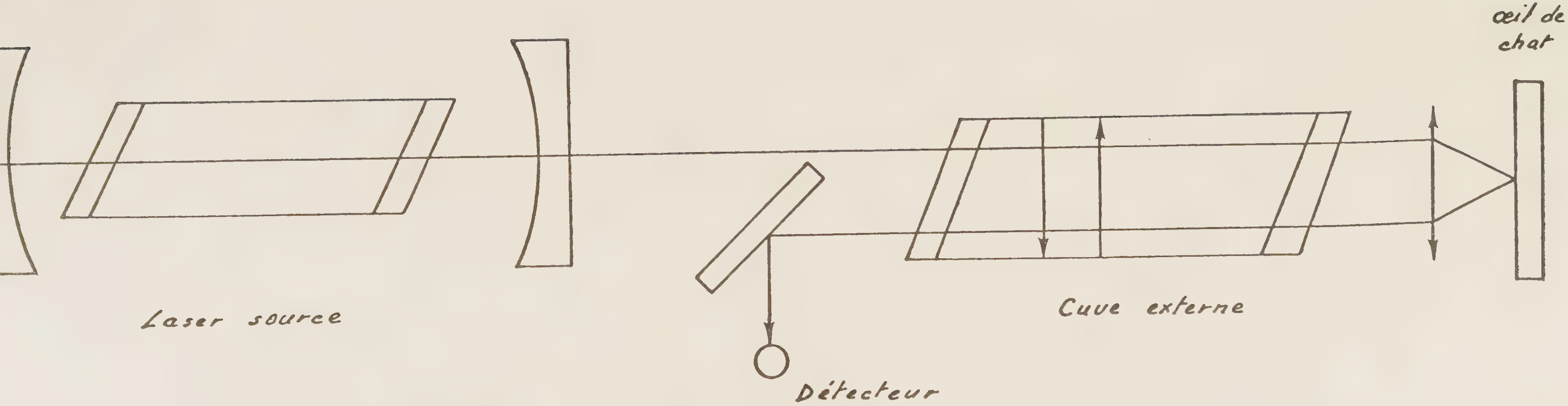


Figure - 5 -

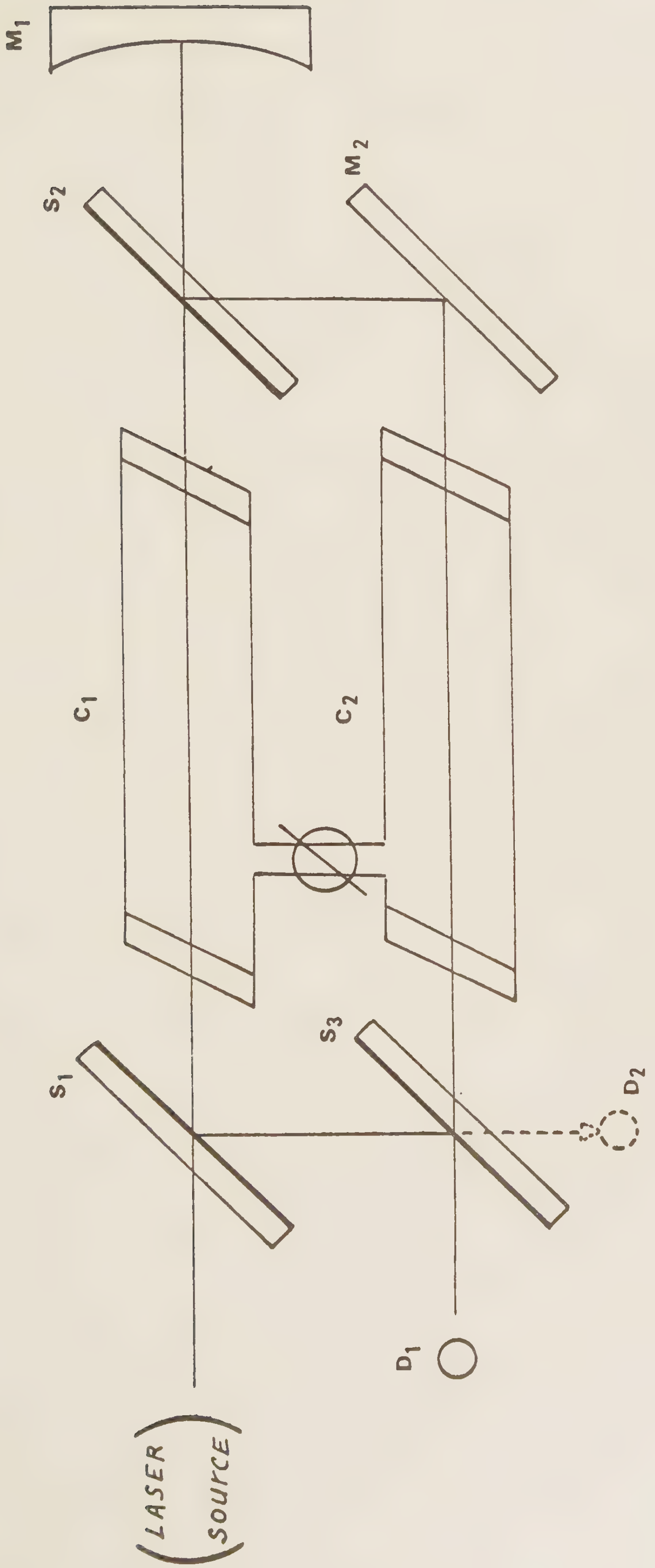


Figure - 6 -

limiter l'observation aux seuls pics d'absorption saturée; il fallait mettre au point une méthode différentielle permettant d'éliminer le signal dû à l'absorption linéaire et aux variations d'amplitude de la source. Il est clair que ceci peut être obtenu en faisant la différence entre les signaux produits par deux faisceaux traversant deux cuves identiques dont une seule est soumise à une onde de saturation. La différence peut s'effectuer soit par une méthode optique, soit par une méthode électrique. L'idée d'effectuer une différence optique nous a conduit au schéma de la figure 6. Ce schéma est celui d'un interféromètre de Mach Zehnder dont un seul bras est traversé par le faisceau de saturation. L'égalité d'amplitude sur les deux bras s'obtient grâce à des lames atténuatrices (obtenues par dépôt d'or gradué sur des lames de $KC\ell$) et la différence de phase est ajustée par rotation d'une lame sur l'un des bras. Suivant le réglage de l'interféromètre on observe sur le détecteur, placé sur une des deux sorties, un signal d'absorption ou de dispersion saturées, au premier ordre. Nous avons effectué des essais concluants avec l'hexafluorure de soufre. Il s'agissait là, d'une première observation d'un signal de dispersion saturée. Malheureusement l'exploitation de ces signaux est délicate à cause du manque de stabilité propre d'un tel interféromètre et de la nécessité de disposer de toutes façons, de deux détecteurs suivant les deux sorties de l'interféromètre pour obtenir des signaux d'absorption ou de dispersion purs. C'est pourquoi nous nous sommes ensuite orientés vers une méthode de différence purement électrique représentée sur la figure 7. Les deux détecteurs étaient deux thermopiles montées en opposition avant tout amplificateur. Ici encore les premiers résultats ont

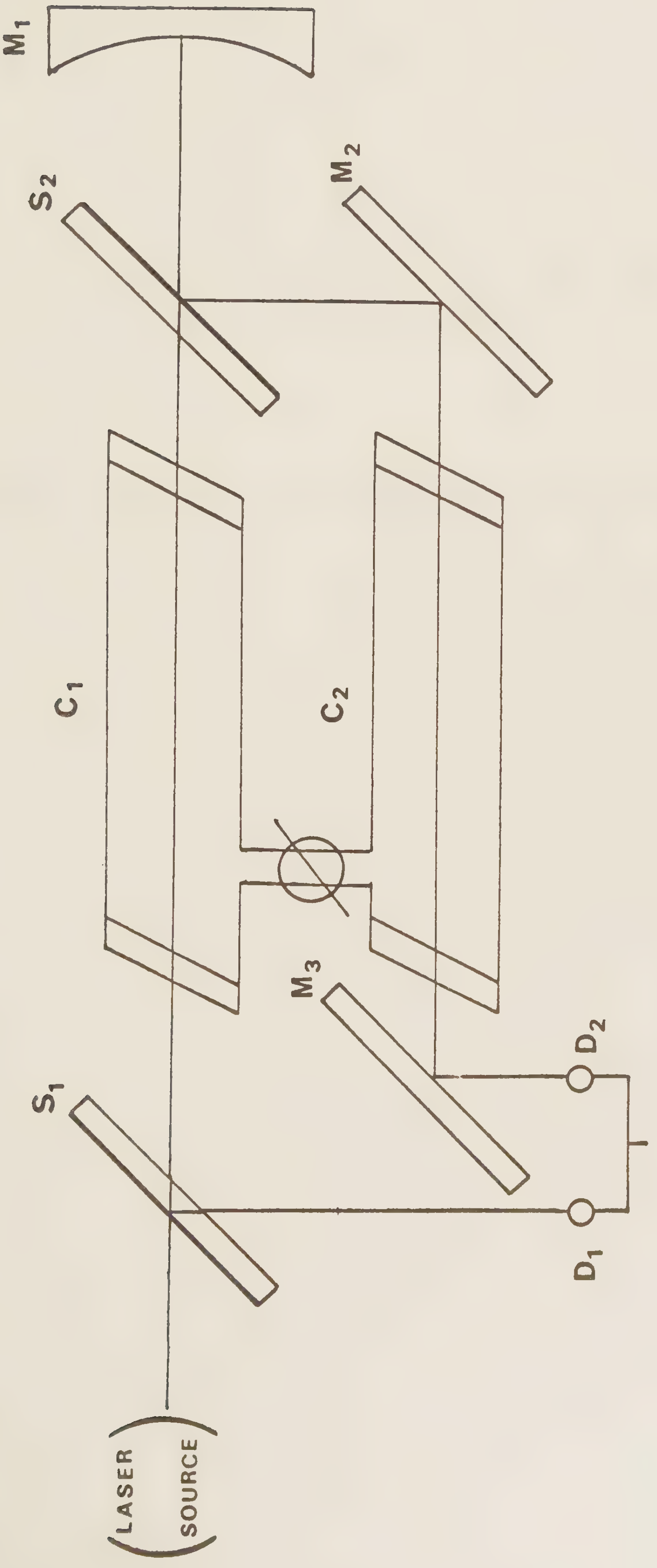


Figure - 7 -

été satisfaisants puisqu'un facteur de l'ordre de cent a été gagné par cette méthode pour la détection d'absorptions faibles. Mais la méthode ne permettait pas d'aller plus loin à cause de la difficulté d'éclairer les deux détecteurs exactement de la même manière quelle que soit la fréquence du laser au cours du balayage de celle-ci. Nous avons donc abandonné ce montage au profit du montage en anneau que nous allons maintenant décrire en détail et dont la sensibilité est bien meilleure.

III - DESCRIPTION DU MONTAGE RETENU POUR NOS EXPERIENCES

Il s'agit d'un montage en anneau représenté sur la figure 8. Le laser source est celui déjà utilisé pour l'étude du "Lamb dip" dans le gaz carbonique. La longueur de la cavité a été ramenée à 1 m ,48, celle de la décharge à 90 cm et un réseau remplace le prisme. Ce laser est alimenté par un flux du mélange gazeux $CO_2 + air + He$ ou $N_2O + N_2 + He$ sous une pression totale de 8 à 10 Torr. On n'a pas cherché à optimiser le couplage avec l'extérieur et seule l'énergie diffractée dans l'ordre -1 du réseau est utilisée. Cette énergie varie entre 50 et 500 mW suivant les transitions laser. La fréquence de l'oscillation est balayée en appliquant une tension en dents de scie sur une céramique piézoélectrique modifiant la longueur de la cavité. Cette variation de longueur est contrôlée au moyen d'un interféromètre de Twyman Green éclairé par un laser à He Ne à 6328 Å. La longueur d'onde de la transition laser est contrôlée au moyen d'un monochromateur Perkin-Elmer et la plage de réglage en fréquence varie

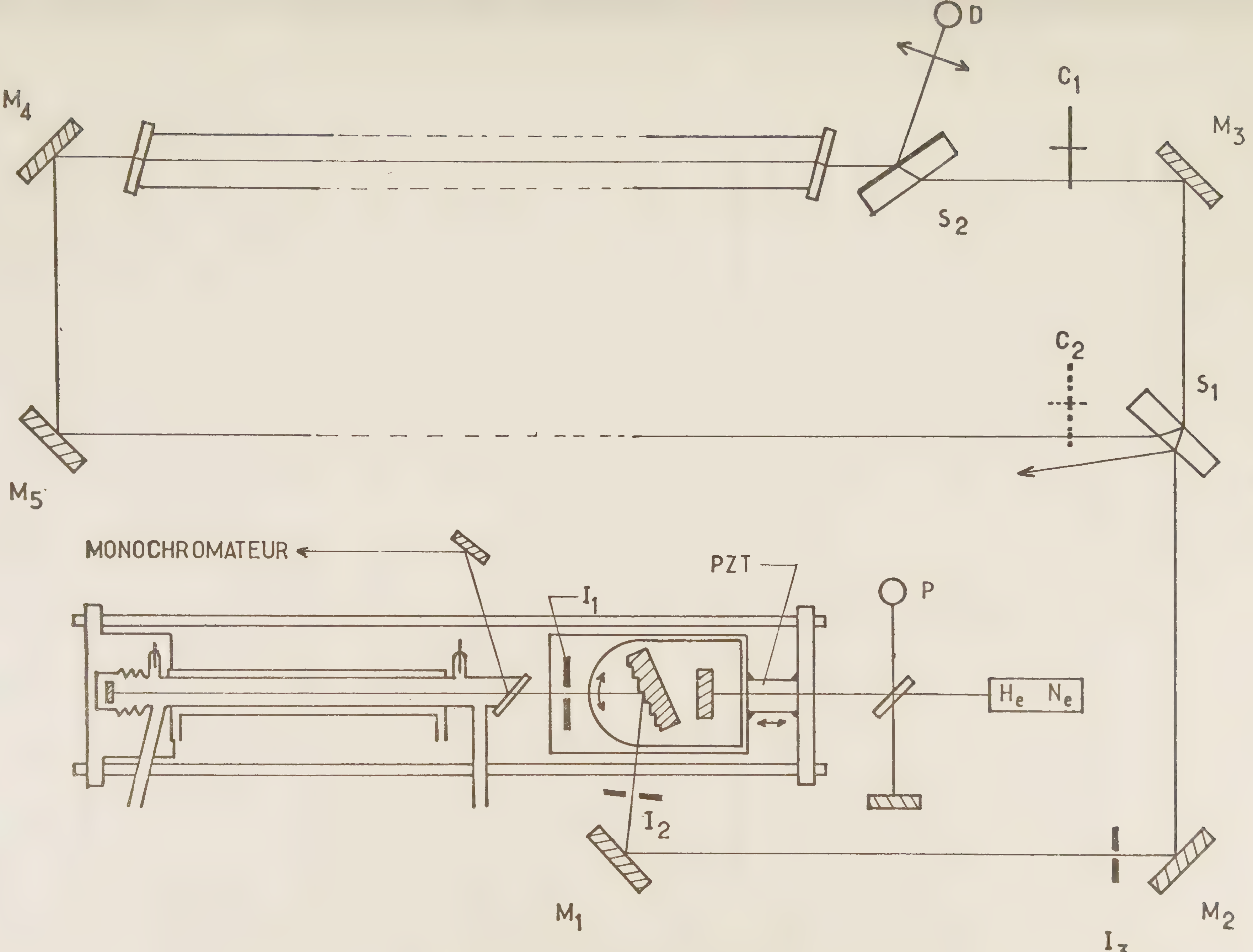


Figure - 8 -

suivant le gain de cette transition, de quelques mégahertz à 100 MHZ.

Le faisceau laser après réflexion sur les miroirs M_1 et M_2 est divisé par une lame de KCℓ légèrement prismatique S_1 en un faisceau de saturation de forte intensité traversant la lame et un faisceau sonde réfléchi par celle-ci. Le faisceau sonde après réflexion sur les miroirs M_5 et M_4 et traversée de la cuve de longueur 9 mètres est partiellement réfléchi par la séparatrice S_2 et envoyé sur une thermopile Perkin-Elmer D. Les deux faisceaux se propagent donc en sens inverse dans la cuve et peuvent être modulés indépendamment suivant la position C_1 ou C_2 d'un modulateur 13 HZ.

La figure 9 montre un exemple des enregistrements obtenus. On a enregistré successivement sur la même feuille en fonction de la tension appliquée sur la céramique :

- en A les franges d'étalonnage donnant la variation de position du réseau, c'est-à-dire un étalonnage grossier en fréquence ; chaque interfrange correspond environ à 6,4 MHZ et la fréquence augmente de droite à gauche ;;
- en B le profil d'émission du laser compté positivement vers le haut ;
- en C le signal donné par la thermopile en modulant le faisceau sonde, compté positivement vers le bas ;
- en D le même signal en ne modulant que le faisceau de saturation, ce qui ne laisse subsister que les pics d'absorption saturée.

la période de la dent de scie est de une minute et par suite des dérives de longueur totale du laser, les pics peuvent se trouver déplacés d'un enregistrement à l'autre. Pour éviter ce décalage et permettre un étalonnage précis en fréquence il faudrait faire un enregistrement rapide et simultané

des quatre courbes ou mieux utiliser la fréquence de battement avec un laser stabilisé en fréquence sur l'un des pics.

IV - RESULTATS

Le spectre de la figure 9 a été obtenu avec du pentafluorure de phosphore et le laser à gaz carbonique.

Au début de notre recherche nous avons, avant tout, cherché des coïncidences entre des raies d'absorption de molécules et les plages d'émission des lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote. Cette prospective nous est apparue nécessaire pour étendre la nouvelle méthode de stabilisation par absorption saturée à toutes les raies d'émission de ces lasers. Nous étions guidés dans cette recherche par la connaissance des molécules permettant le déclenchement passif des lasers à CO_2 et N_2O et par nos premières études de pyrolyse infrarouge des molécules. Nous résumons ci-après quelques-uns des premiers résultats que nous avons obtenus dans cette voie.

- PENTAFLUORURE DE PHOSPHORE

Dans la région spectrale qui nous intéresse le pentafluorure de phosphore possède deux bandes d'absorption forte :

1) - une bande parallèle ν_3 centrée vers 946 cm^{-1} déjà utilisée par le déclenchement passif du laser à gaz carbonique [85] . Cette bande recouvre en partie la branche P de la transition

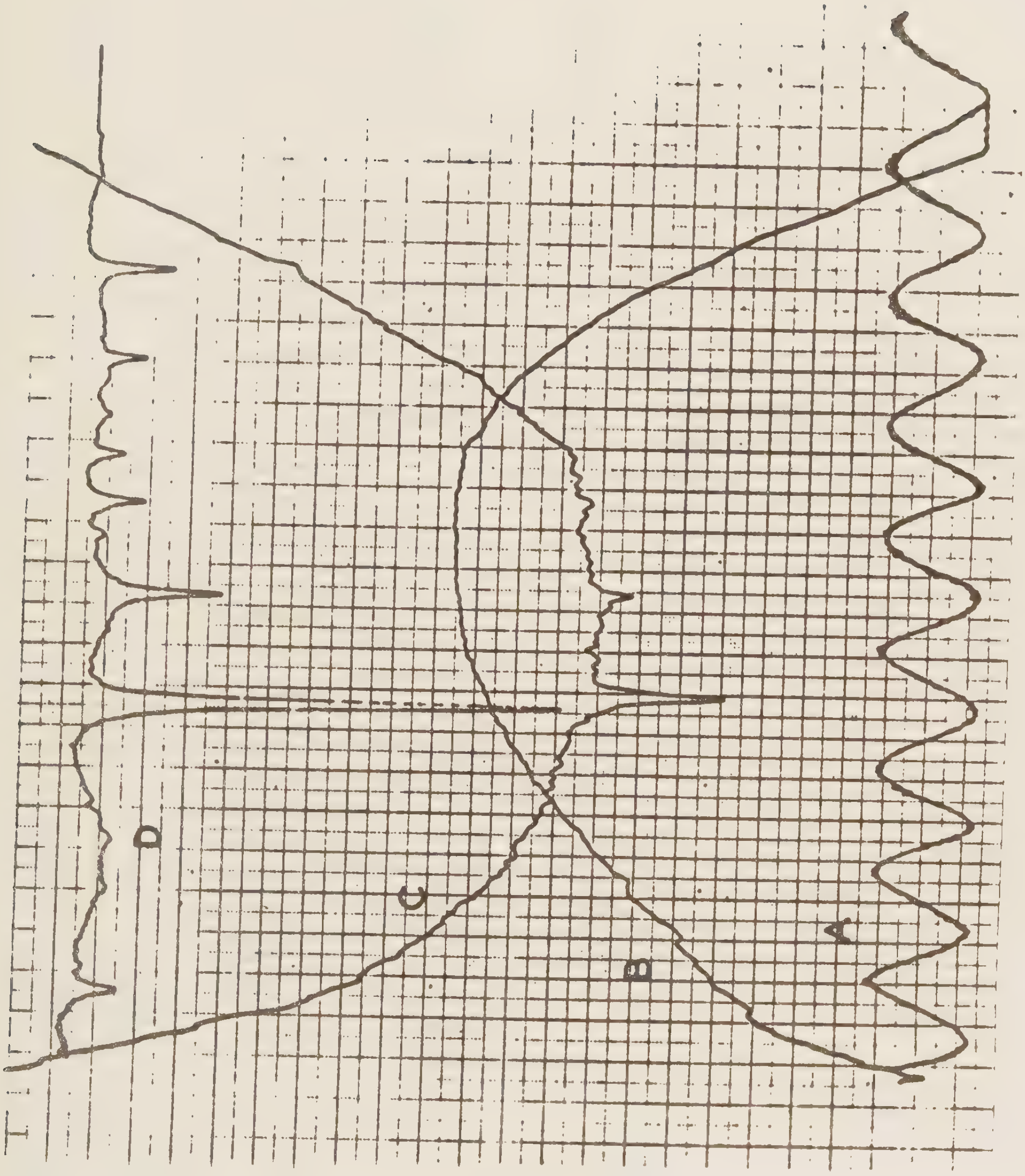


Figure - 9 -

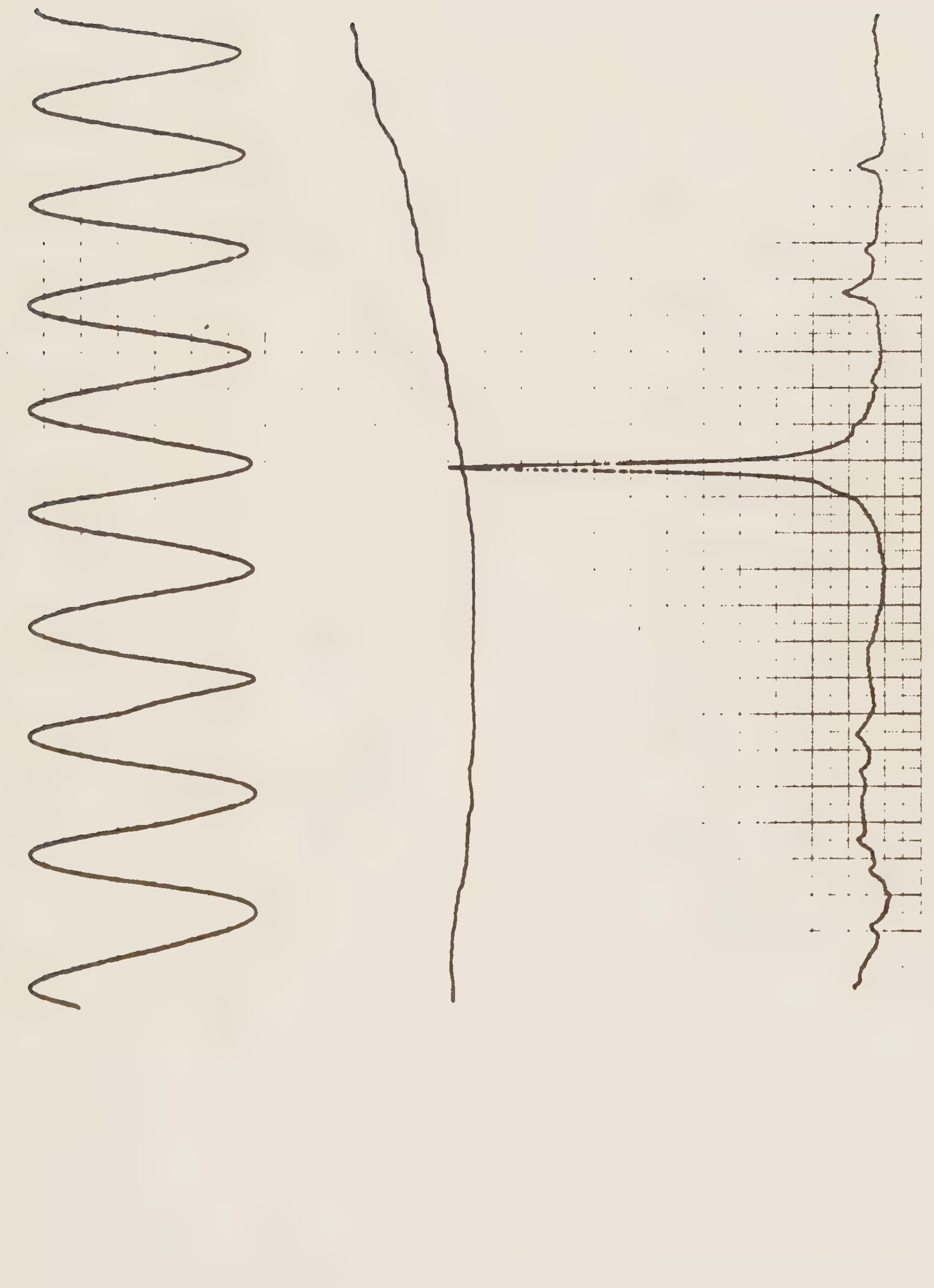


Figure - 10 -

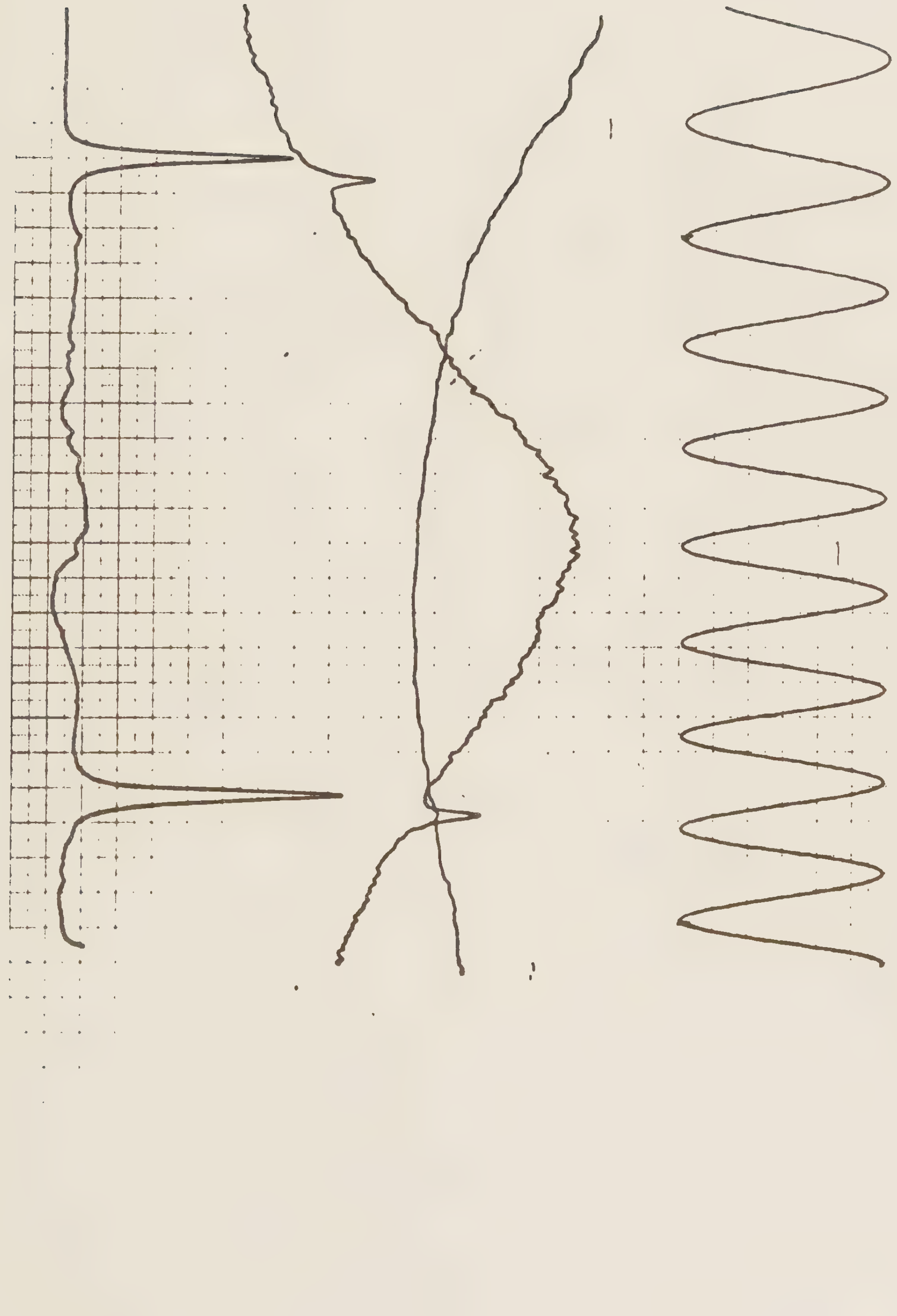


Figure - 11 -

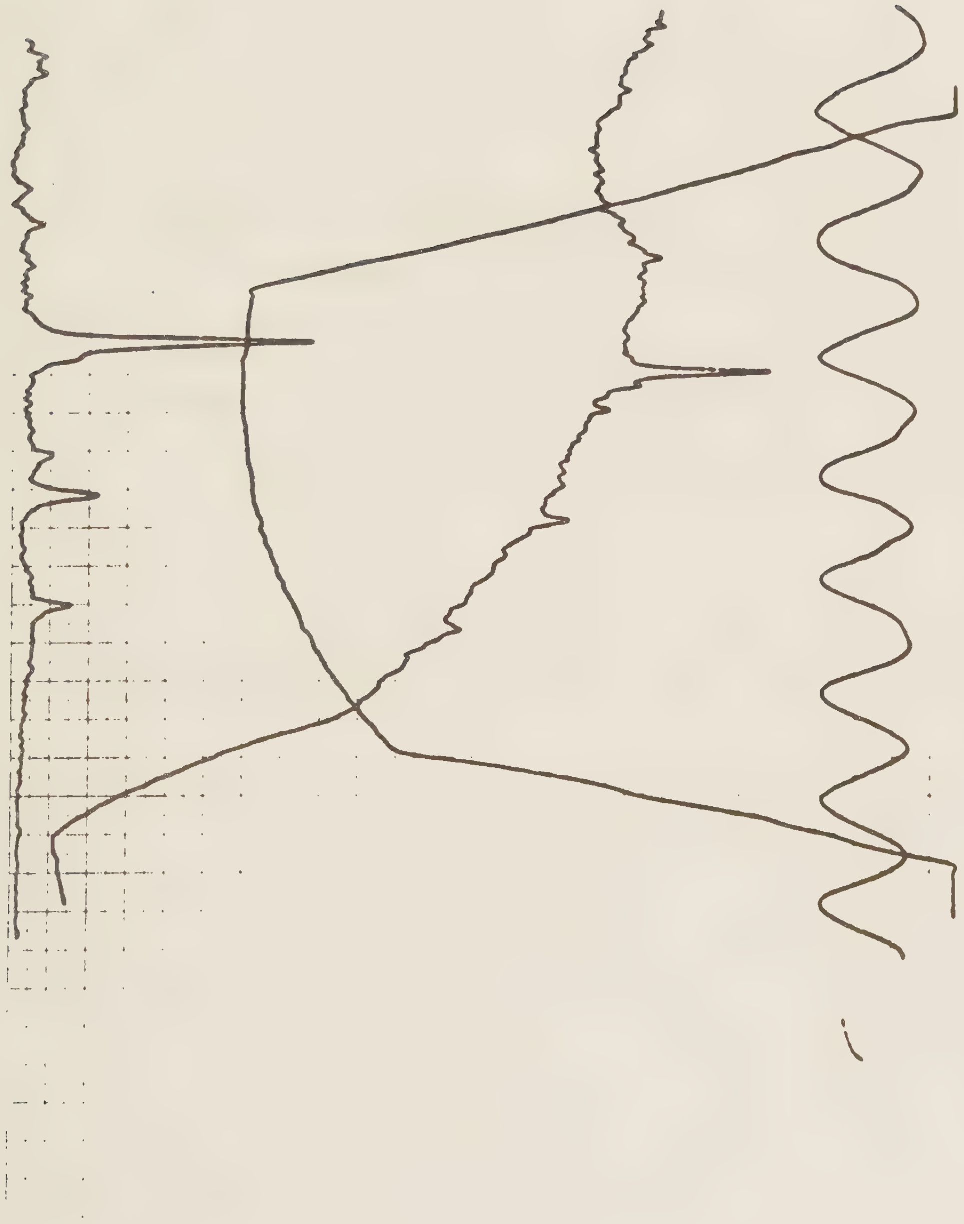


Figure - 12 -

$00^01 - (10^00)_I$ du laser à CO_2 et la branche R de la transition $00^01 - 10^00$ du laser à N_2O.

Nous avons obtenu des pics d'absorption saturée pour les raies P(4) à P(32) (sauf P(20)) du laser à CO_2 et pour les raies R(8) à R(23) du laser à N_2O. La figure 10 montre le spectre obtenu pour P(18). On obtient en général pour chaque raie du laser source plusieurs raies d'absorption saturée (jusqu'à une vingtaine);

2) - <u>une bande perpendiculaire</u> ν_5 vers 1025 cm^{-1}.

Cette bande recouvre une partie de la branche P de la transition $00^01 - (10^00)_{II}$ du laser à CO_2 et nous avons obtenu des spectres pour les raies P(32,36,38,40,42,44,46) de cette bande. La figure 9 montre le spectre obtenu pour P(44).

- <u>LE DICHLORODIFLUOROMETHANE</u> (Fréon 12)

Le dichlorodifluorométhane déjà utilisé pour le déclenchement passif de certaines raies du laser à CO_2 [86] donne des spectres d'absorption saturée pour les raies du laser à CO_2 P(26) à P(52) sauf pour la raie P(32) de la transition $00^01 - (10^00)_I$ et P(19) de la transition $01^11 - (11^10)_I$. La figure 11 nous montre une partie du spectre pour P(44) et pour les raies du laser à N_2O P(10,11,13,14,15,16,19,20) de la transition $00^01 - 10^00$.

- <u>L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE</u>

L'hexafluorure de soufre a déjà permis à plusieurs auteurs [13] d'obtenir des pics pour plusieurs raies de la

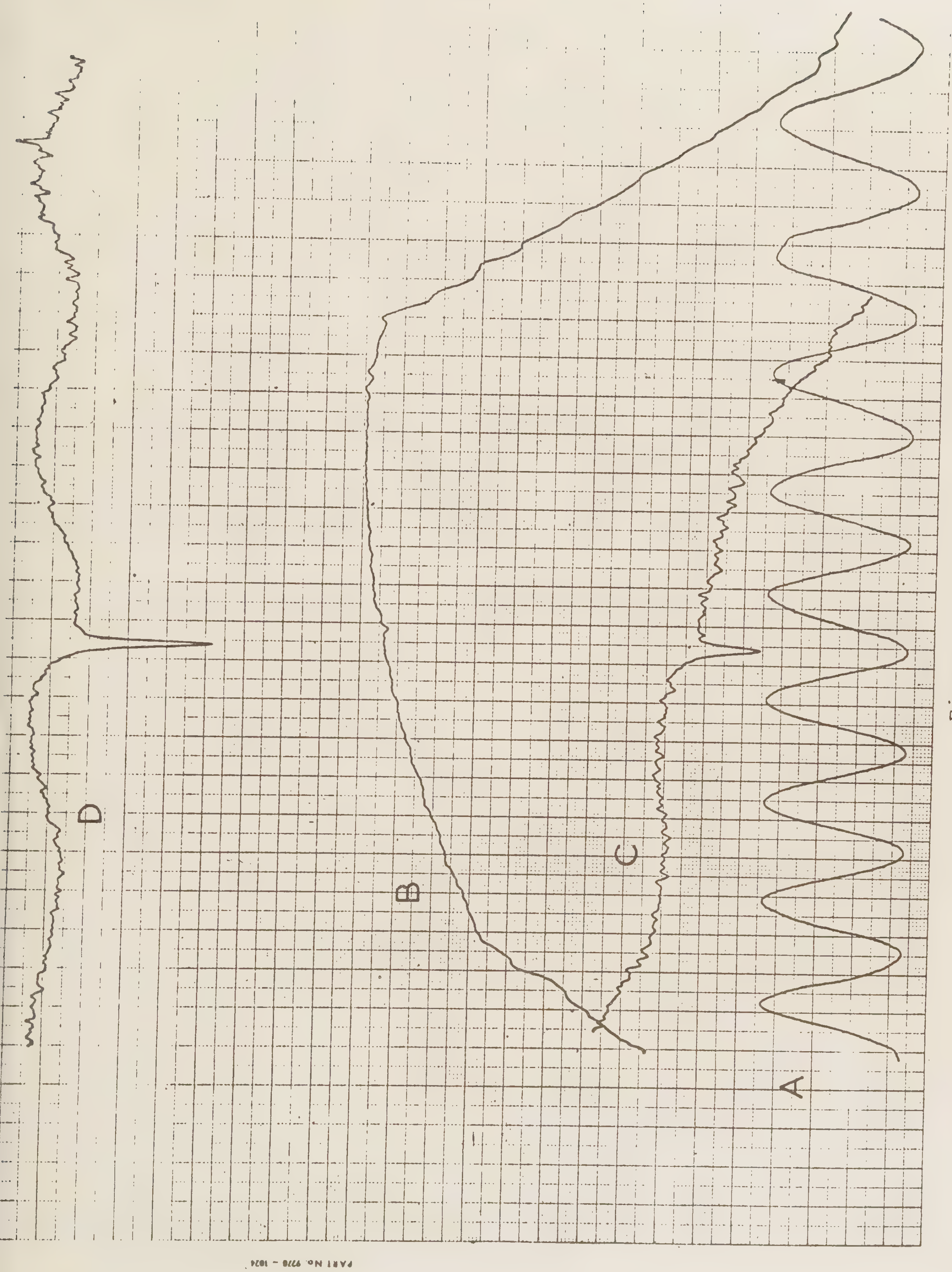


Figure - 13 -

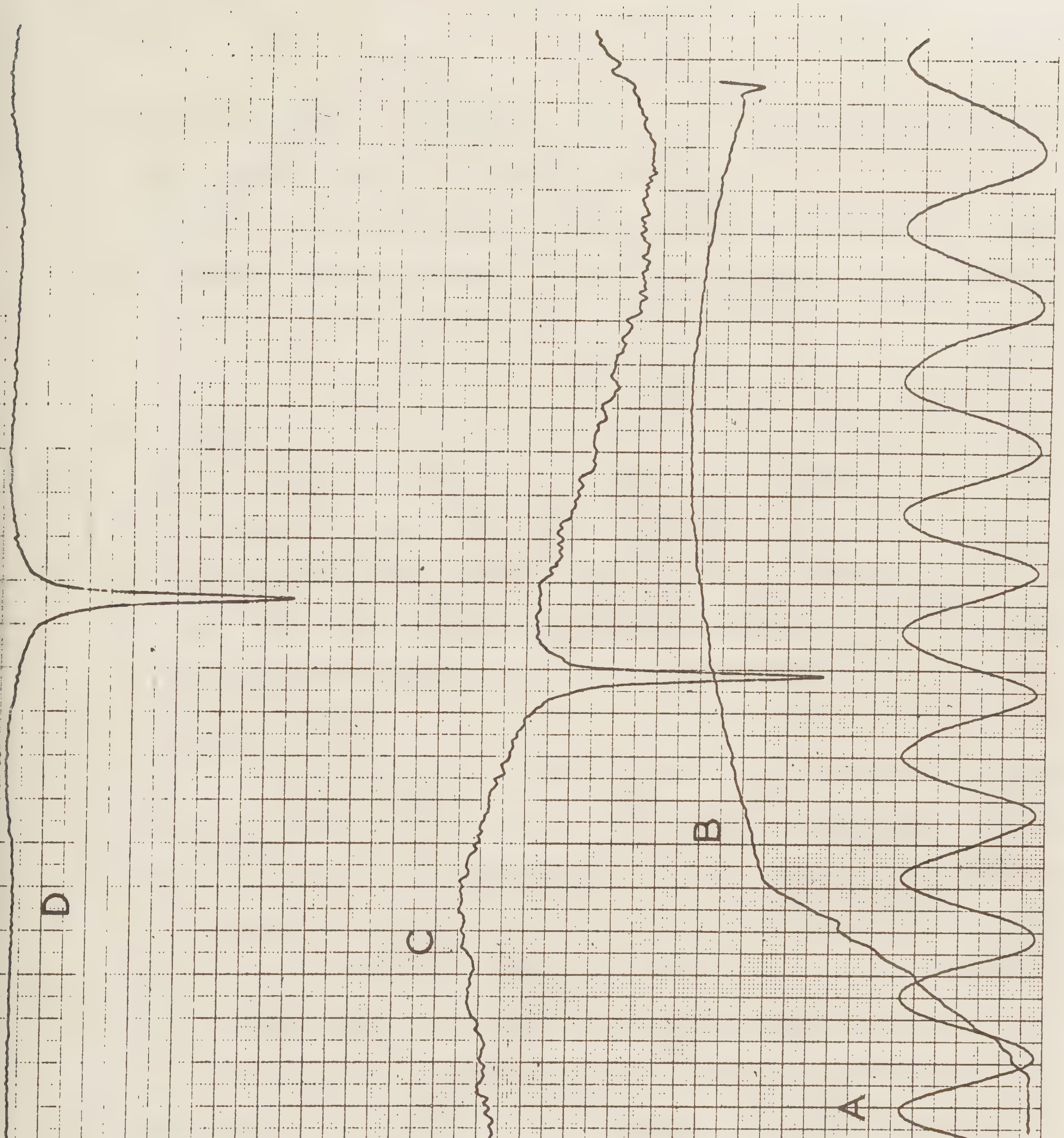


Figure - 14 -

branche P de la transition $00^01-(10^00)_I$ du laser à CO_2. Nous avons obtenu des spectres pour les raies P(12) à P(24) de cette transition et également pour les transitions R(5) et R(9) à R(15) du laser à N_2O. La figure 12 montre le spectre obtenu pour R(9).

IV - Enfin le laser à N_2O nous a permis d'obtenir une raie de l'ammoniac à 927,74 cm^{-1} correspondant à la transition aQ(8,7) [88] et une raie de l'éthylène non identifiée à 922,37 cm^{-1} en quasi-coïncidence respectivement avec les raies P(13) et P(20) de N_2O. Les enregistrements pour des pressions d'ammoniac égale à 3 μHg et d'éthylène égale à 11 μHg sont représentés sur les figures 13 et 14.

Sur la courbe D de la figure 14 on remarque les franges dues à la réaction des ondes de sonde et de saturation qui retournent vers le laser. Cette réaction qui est partiellement éliminée par l'utilisation de la séparatrice à faible coefficient de réflexion S_1 et des diaphragmes I_2 et I_3 est la cause essentielle de bruit dans nos expériences par suite de son instabilité.

Depuis ces premières expériences, de nombreuses autres coïncidences ont été mises en évidence. Les molécules fluorées semblent constituer une classe tout spécialement intéressante. Citons en particulier la molécule $CC\ell_3F$ qui donne de nombreux pics pour la branche R de la bande à 9,4 μ du laser à CO_2

Citons encore la molécule SiF_4 utilisée aux Etats-Unis [88]. La moisson actuelle de coïncidences est telle qu'on se trouve devant un choix très large de fréquences pour lesquelles il est possible de stabiliser les lasers à CO_2 et N_2O sur un

pic d'absorption saturée. La plupart de ces raies n'ont d'ailleurs pas reçu d'attribution spectroscopique. Beaucoup appartiennent probablement à des bandes chaudes. Une étude préliminaire dans laquelle nous avons fait varier la température de la cuve montre une sensibilité importante de nombreux pics vis-à-vis de la température. Une étude précise et systématique de l'intensité des raies en fonction de la température constituera une première approche vers l'identification des pics observés. En fait ce problème de l'identification des raies passe encore actuellement au second plan car il nécessiterait l'enregistrement de spectres complets sur des gammes de fréquence que les lasers à gaz sont incapables de couvrir. Cet aspect est donc suspendu au développement des sources lasers à fréquence réglable sur de larges domaines spectraux. Il existe même une contradiction plus profonde entre les deux pôles d'intérêt que sont actuellement la métrologie et la spectroscopie moléculaire fondamentale. Pour la stabilisation des lasers on cherchera des molécules lourdes d'abord parce que leur spectre de rotation est très serré et donne lieu à de nombreuses coïncidences, ensuite parce que plus la masse moléculaire est élevée, plus les causes d'élargissement des pics seront réduites (effet Doppler résiduel du premier ordre, effet Doppler transverse, effet de recul). On s'oriente donc pour la stabilisation du laser à CO_2 vers des molécules complexes telles que les dérivés substitués de SF_6 :

$$SF_5C\ell \ , \ SF_5CF_3 \ \dots$$

Ceci nous amène à préciser la largeur des raies d'absorption saturée que nous avons obtenues. Dans les enregistrements sur table traçante, la lenteur du balayage introduit un élargissement dû au

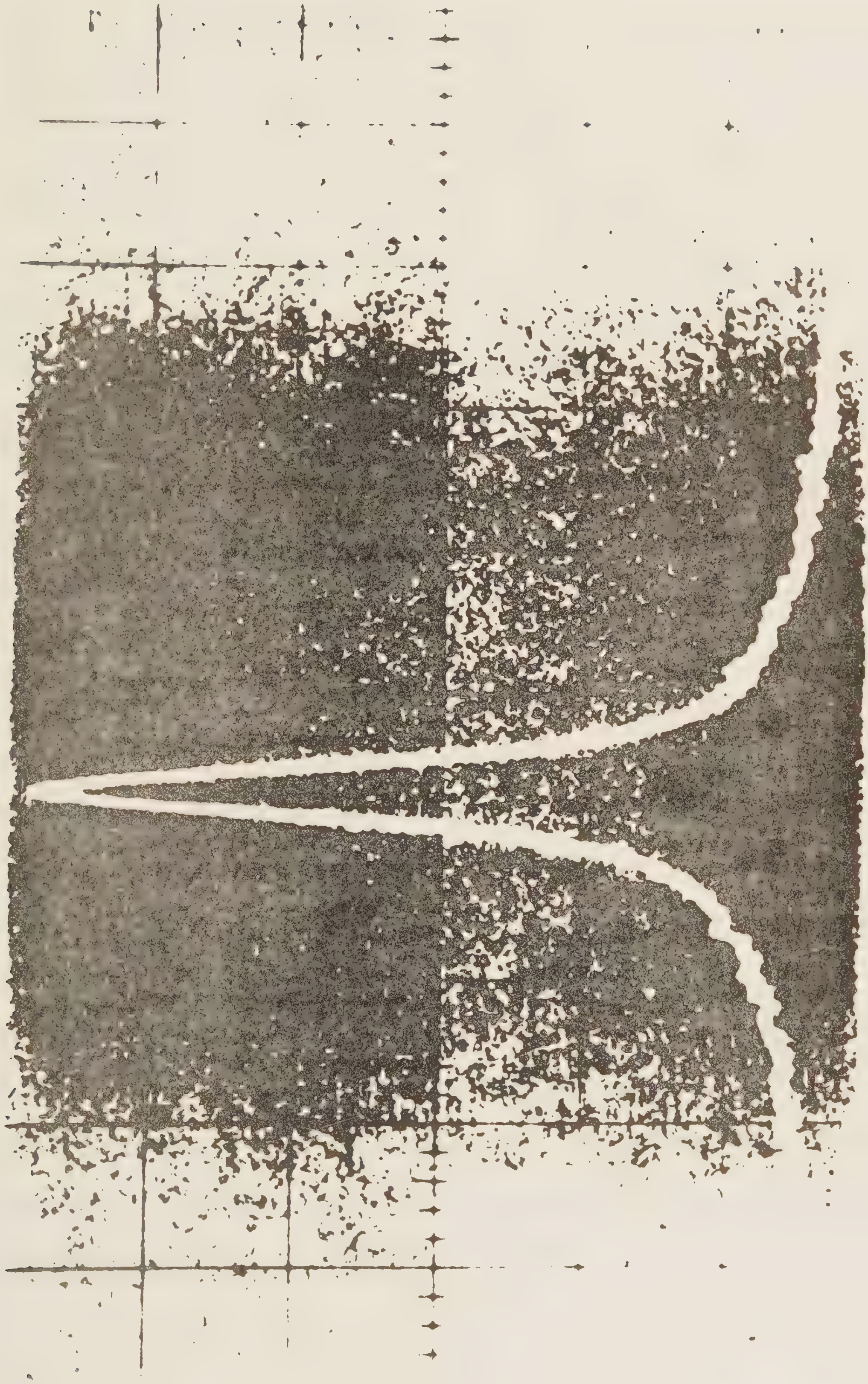


Figure - 15 -

manque de stabilité à court terme du laser. Nous avons donc été réduits à effectuer une étude assez grossière des largeurs de raie à l'oscilloscope. Les pressions de gaz variaient dans nos expériences du dixième de millitorr à quelques dizaines de millitorrs. Notons tout d'abord que dans ce domaine de pressions le signal se limite au seul pic d'absorption saturée en forme de Lorentz. L'absence de tout pied gaussien détectable indique que la diffusion dans l'espace des vitesses est négligeable à basse pression. La largeur des pics augmente linéairement avec la pression à raison d'une dizaine de mégahertz par torr. A faible pression cette cause d'élargissement devient donc rapidement peu importante devant celle liée à la géométrie du faisceau. A titre d'exemple, la figure 15 représente la raie de l'ammoniac déjà citée pour une pression de 1 millitorr. L'échelle horizontale est de 900 KHZ par carreau et la largeur à mi-hauteur d'environ 450 KHZ est essentiellement imputable à la géométrie du faisceau. Ceci est confirmé par le fait que dans les mêmes conditions la largeur de raie pour des molécules beaucoup plus lourdes telles que SF_6 ou PF_5 est environ trois fois plus faible. Nous avons également constaté un élargissement par saturation notable lorsque l'intensité du faisceau de saturation est augmentée. Une étude plus précise de la largeur des raies d'absorption saturée nécessite donc une extrapolation à intensité nulle.

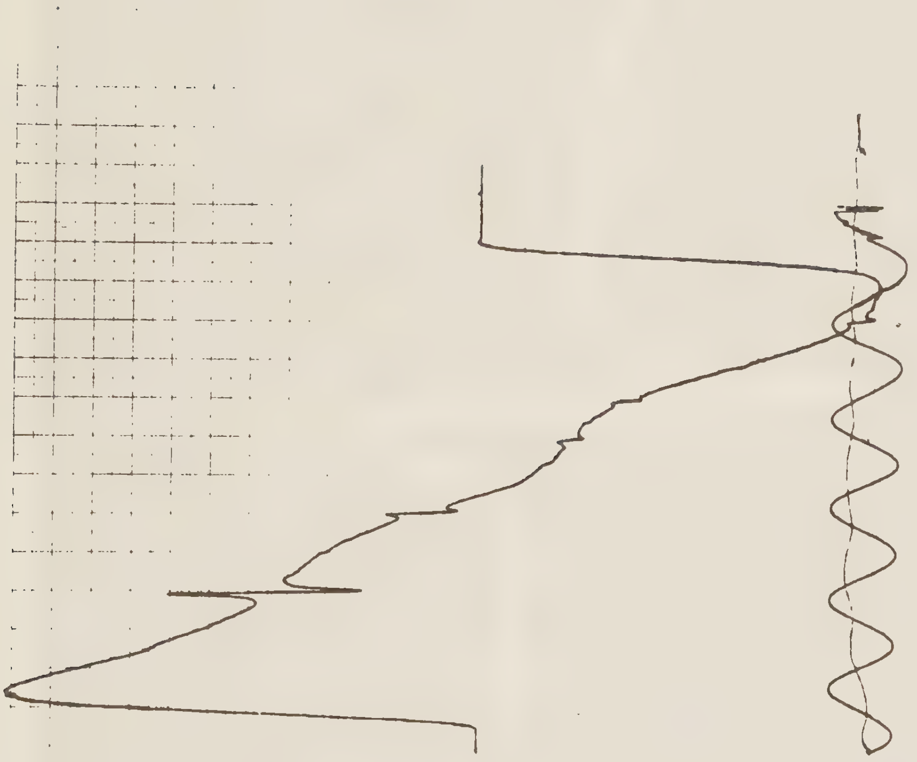


Figure - 16 -

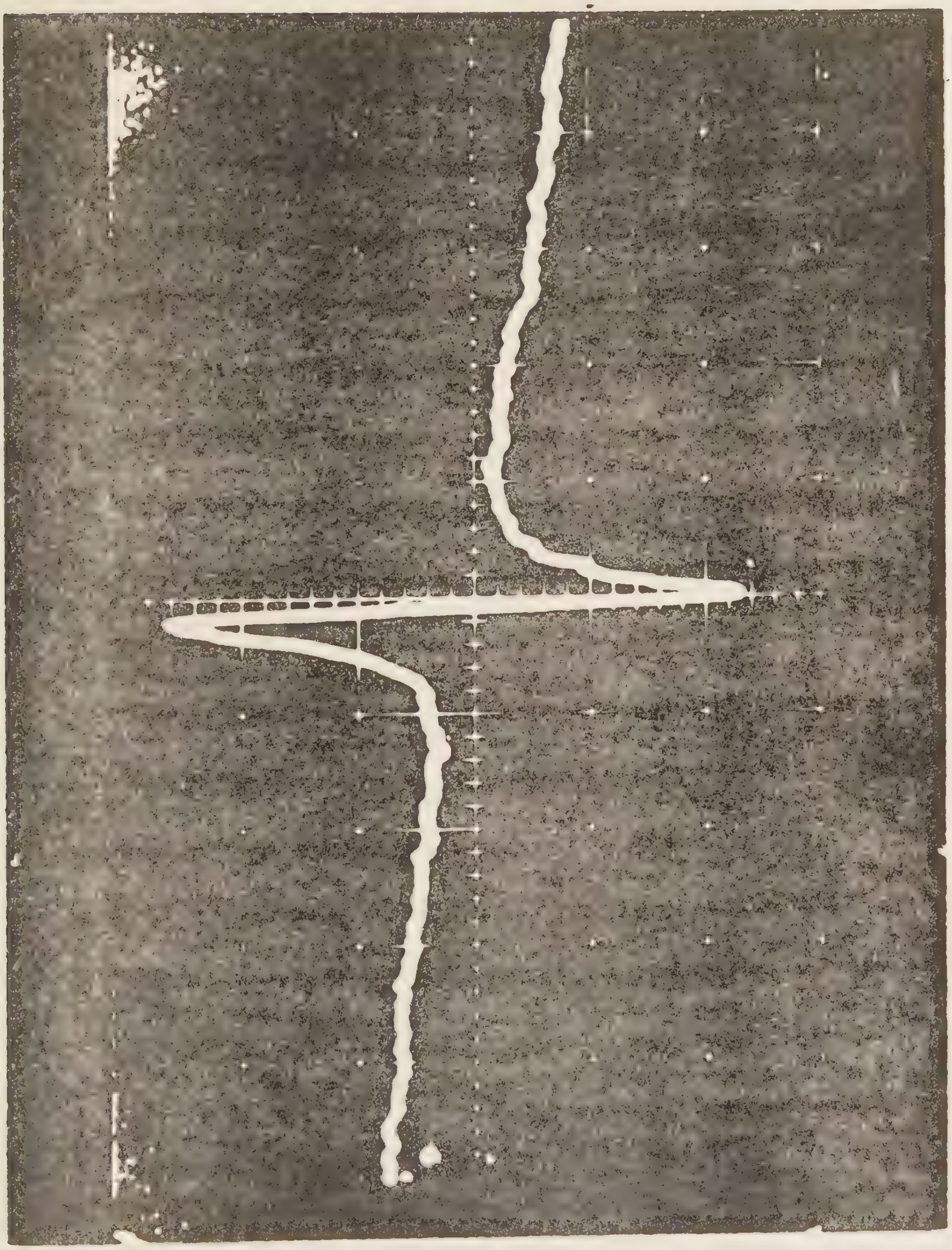


Figure 17.

V - ESSAIS PRELIMINAIRES DE STABILISATION SUR UN PIC D'ABSORPTION SATUREE

Pour stabiliser la fréquence du laser nous avons remplacé la thermopile par un détecteur rapide au germanium dopé à l'or à 77°K. Le signal d'erreur est généralement produit par modulation de fréquence du laser à une fréquence de quelques dizaines de kilohertz. A titre d'exemple, les figures 16 et 17 représentent le signal dérivé à partir du spectre de la figure 9. Sur la figure 17 on a agrandi le pic le plus important de la figure 16 en portant l'échelle des abscisses à 900 KHZ par carreau. Nous nous rendons compte sur la figure 16 qu'il existe un décalage de zéro pour le centre de chaque pic dû à la pente du profil de sortie du laser en fonction de la fréquence quand l'absorption n'est pas centrée au sommet de ce profil. Ce décalage rend délicate la recherche de la position du centre de la raie et risque d'entraîner un manque de reproductibilité du standard. De plus l'intensité lumineuse n'étant pas constante en fonction de la fréquence, la position du maximum de la raie va être déplacée. Pour supprimer ces inconvénients, nous avons transposé la technique que nous avons exposée précédemment en remplaçant la modulation d'amplitude du faisceau de saturation par une modulation de phase à l'extérieur de la cavité. Cette modulation de phase était obtenue par réflexion du faisceau sur un miroir vibrant (on peut aussi la décrire comme une modulation de fréquence par effet Doppler). Dans nos premières expériences le déplacement du miroir était obtenu au moyen d'une céramique piézoélectrique à la résonance vers 20 KHZ. Cette méthode consomme beaucoup d'énergie H.F.

et devrait être avantageusement remplacée par l'utilisation d'un miroir monté sur une bobine (type haut-parleur). Ce genre de dispositif est d'ailleurs couramment utilisé en spectroscopie Mössbauer. La seule précaution à prendre pour éviter une modulation d'amplitude parasite est de monter le miroir en oeil de chat. On pourrait également utiliser un effet électro-optique dans un cristal.

En plaçant un tel modulateur en position C_1 sur la figure 8 et en détectant la modulation d'amplitude qui en résulte sur l'autre faisceau on obtient un signal d'erreur sans avoir à moduler le laser, sans décalage de zéro et sans erreur sur le pointé du centre de la raie. Ce dernier point est plus délicat à saisir et il faut se représenter la modulation d'amplitude créée comme résultant du déséquilibre de l'absorption saturée par les deux bandes latérales fabriquées à partir d'une onde de fréquence fixe. Ce déséquilibre n'est nul que pour le sommet vrai de la raie indépendamment du profil de sortie du laser.

La figure 18 illustre la stabilisation d'un laser à N_2O sur la raie de l'ammoniac à 928 cm^{-1}. Nous avons enregistré sur la même feuille, à droite, le signal d'erreur en fonction de la fréquence et à gauche, le signal de sortie de l'amplificateur à détection de phase en fonction du temps avec et sans asservissement durant quelques minutes. La constante de temps de la boucle de réaction était d'une milliseconde. Ceci est une illustration qui ne peut pas être utilisée pour apprécier la stabilité absolue en fréquence. Puisque nous n'avons effectué d'expériences de battements entre deux lasers stabilisés de cette façon, nous ne pouvons pas donner de valeur pour cette stabilité. De toute façon le détecteur employé est loin d'être idéal pour cette région spectrale et de meilleurs détecteurs (Hg Cd Te) devront être employés.

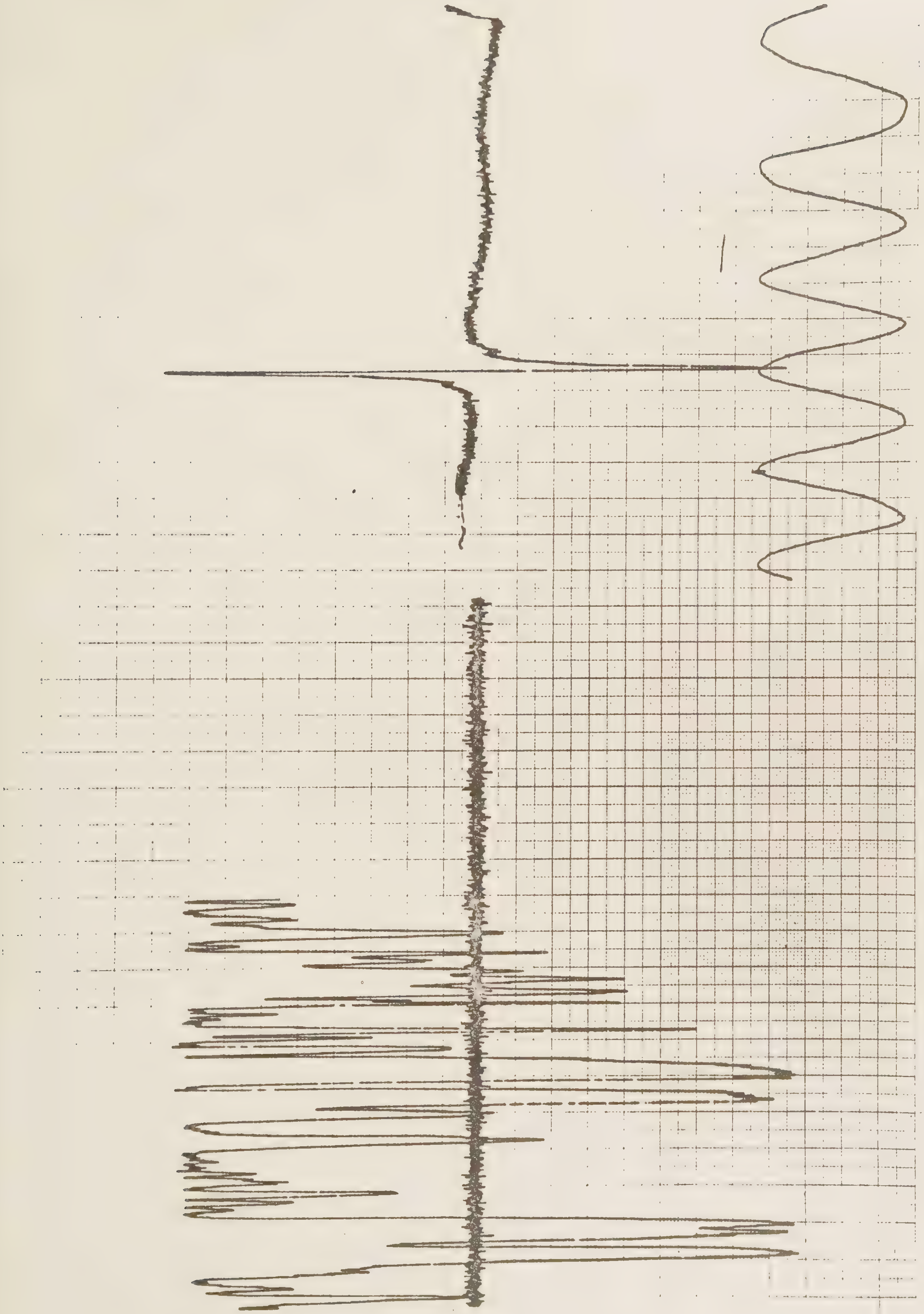


Figure - 18 -

CONCLUSION

VI - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nos résultats montrent qu'il existe un grand choix de fréquences où des pics d'absorption saturée de molécules permettent de stabiliser les lasers à CO_2 et à N_2O. Ce choix peut certainement être considérablement élargi par une recherche systématique de coïncidences entre les raies d'absorption de molécules complexes et les plages d'émission de ces lasers. Il serait également souhaitable d'effectuer une recherche analogue avec d'autres lasers moléculaires : laser à gaz carbonique substitué par des isotopes du carbone ou de l'oxygène, laser à CO, laser à H_2O ... La recherche de coïncidences devrait actuellement s'orienter vers des fréquences permettant de synthétiser celle de la raie du méthane à 3,39 μ.

Notre étude a également montré qu'on avait tout intérêt à utiliser des parcours d'absorption aussi longs que possible. Ceci permet, en conservant le même rapport signal sur bruit, de diminuer d'autant la pression et donc l'influence des collisions sur la largeur et le déplacement des raies utilisées comme références de fréquence. Nous avons vu que, à basse pression, la largeur des pics n'est déterminée que par la géométrie des faisceaux laser. Pour diminuer la largeur de raie, par rapport aux résultats actuels, il faudra donc agrandir autant que possible le diamètre des faisceaux. Les limitations semblent actuellement se situer uniquement dans la taille des appareils et dans la qualité optique des composants. Il faut bien sûr, réaliser des lasers mieux construits pour obtenir la stabilité à court terme nécessaire pour enregistrer des pics hyperfins mais ceci paraît réalisable. Les

seules véritables limites sont en effet, pour la largeur des raies, la largeur naturelle (quelques dizaines de hertz) et pour la largeur spectrale de la source laser, les fluctuations d'origine quantique, calculables par la formule de SCHAWLOW et TOWNES

Que ce soit pour les études de stabilité ou pour les études de spectroscopie (positions mutuelles de raies ou profils de raies) il s'avère indispensable de disposer de deux installations identiques dont l'une sert à stabiliser un laser qui fournit une référence de fréquence grâce à la fréquence de battement avec le deuxième laser.

Nous avons donné une solution particulière au problème de la stabilisation sur une raie éloignée du centre du profil de sortie du laser. D'autres solutions sont en cours d'étude. La plus connue est l'utilisation de l'harmonique trois de la fréquence de modulation de fréquence du laser. Le signal d'erreur résultant est affiné et fait intervenir la puissance troisième du rapport entre la largeur du pic d'absorption saturée et celle du profil d'émission. Cette solution ne nous paraît acceptable que si elle est pratiquée à partir d'une modulation de phase à l'extérieur du laser. Par ailleurs il serait peut-être encore plus intéressant d'utiliser les harmoniques cinq ou sept... Notons que l'utilisation de l'harmonique trois peut être combinée avec notre méthode si cela s'avérait nécessaire.

Le montage en anneau que nous avons décrit peut encore être modifié pour permettre d'exploiter soit la dispersion saturée, soit l'effet Ramsey. En effet ce montage n'est pas autre chose qu'un interféromètre de Sagnac. Un tel interféromètre n'est sensible

qu'à une non-réciprocité et peut donc permettre de mettre en évidence un signal de dispersion saturée si l'une des deux ondes est plus intense que l'autre. L'avantage d'un tel signal est de constituer directement un signal d'erreur sans aucune modulation.

Pour obtenir des franges d'effet Ramsey sur le profil de raie il suffira de placer les deux bras du montage en anneau dans une même cuve. En remplaçant les deux miroirs de renvoi par un oeil de chat, le parallélisme des deux faisceaux sera assuré et leur concordance de phase pour les molécules se dirigeant perpendiculairement à l'axe commun sera, elle aussi, automatiquement réalisée. Les franges ainsi obtenues permettraient de se contenter de diamètres de faisceau faibles, mais ceci se ferait aux dépens du rapport signal sur bruit.

On peut envisager d'autres méthodes de détection de la saturation de l'absorption. Nous avons déjà mentionné dans l'introduction la possibilité d'observer les modifications de la lumière de fluorescence. Cette technique devrait s'avérer fructueuse dans le cas d'absorptions très faibles. On peut aussi utiliser un faisceau sonde à une fréquence accordée sur une paire de niveaux dont un seul voit sa population modifiée par le faisceau de saturation. Ceci nous a, en particulier, suggéré d'utiliser la transition d'inversion de l'ammoniac en hyperfréquences pour détecter le pic d'absorption saturée en infrarouge [89] . On pourrait aussi tenter de détecter un effet Stark dynamique (effet Autler-Townes) sur le pic d'absorption saturée lorsque l'intensité hyperfréquence est augmentée.

La technique de spectroscopie d'absorption saturée fournit maintenant un outil très puissant à la spectroscopie à

très haute résolution pour l'étude des structures hyperfines des molécules et des atomes autrefois masquées par la largeur Doppler des raies. Ces structures peuvent être naturelles ou artificiellement créées par effet Zeeman ou Stark [90].

La spectroscopie d'absorption saturée est si récente et si puissante que s'offrent à elle de nombreux champs de recherche fondamentale et d'application : en dehors de la métrologie et de la spectroscopie à très haute résolution on peut citer encore l'étude des collisions élastiques des molécules ou la mise en évidence d'effets relativistes tels que le décalage gravitationnel. Un domaine qui nous paraît particulièrement prometteur est l'étude des pics d'absorption saturée que pourraient fournir des ions moléculaires piégés dans un champ magnétique fermant leur trajectoire sur elle-même et permettant ainsi de prolonger leur interaction avec la lumière du faisceau laser. On pourrait ainsi, sinon obtenir des raies beaucoup plus fines, du moins étudier la durée de vie de ces ions et mettre en évidence les niveaux de Landau correspondant à la quantification de leurs trajectoires. On peut enfin imaginer de combiner l'absorption infrarouge et la résonance cyclotronique.

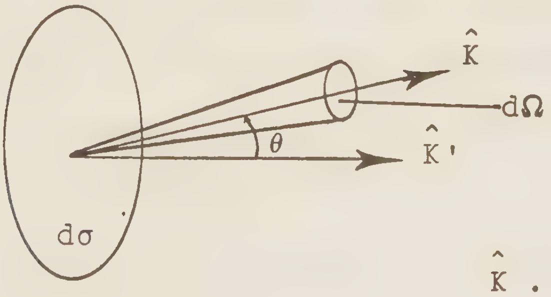
Il est maintenant certain que l'avenir de la spectroscopie d'absorption réside dans le développement des sources lasers à fréquence variable. Un simple aller et retour dans une cuve ou presque, suffira alors pour s'affranchir de l'élargissement Doppler des raies. Les lasers à gaz stabilisés par absorption saturée continueront alors probablement à jouer le rôle d'étalons de longueur ou de fréquence, et permettront éventuellement une détection hétérodyne précise des sources à semi-conducteurs [91].

ANNEXE I

Cette annexe a pour but de rappeler les définitions usuelles de l'intensité spécifique, du flux d'énergie et de la densité spectrale de rayonnement, ainsi que les relations liant ces grandeurs pour un faisceau de géométrie donnée.

L'intensité spécifique $I_\nu(\hat{K})$ d'un faisceau lumineux est l'énergie transportée par unité de temps,de fréquence, d'angle solide et de surface normale à la direction définie par le vecteur unitaire $\hat{K}$. Cette grandeur est donc mesurée en Joule/(sec.sec^{-1}) steradian m^2. Cette définition est identique à celle de la luminance spectrale énergétique pour une source.

Désignons par dE_ν l'énergie traversant la surface $d\sigma$ de normale $\hat{K}'$, dans l'angle solide $d\Omega$ autour de $\hat{K}$, pendant le temps dt et dans l'intervalle de fréquences ν, $\nu + d\nu$,



$\hat{K} \cdot \hat{K}' = \cos\theta$

nous aurons :

$$dE_\nu = I_\nu(\hat{K})\, \hat{K}\cdot\hat{K}'\, d\sigma\, d\Omega\, d\nu\, dt \qquad \text{(A-I.1)}$$

Le flux d'énergie rayonnante traversant l'unité de surface de normale $\hat{K}'$ par unité de temps et de fréquence est

donc donné par l'intégration sur toutes les directions :

$$F_\nu = \int I_\nu(\hat{K})\, \hat{K}.\hat{K}'\, d\Omega = \hat{K}'.\int I_\nu(\hat{K})\, \hat{K}\, d\Omega$$

$$F_\nu = \hat{K}'\,.\,\vec{F}_\nu \qquad \text{(A-I.2)}$$

où $\vec{F}_\nu = \int \hat{K}\, I_\nu(\hat{K})\, d\Omega$ est le vecteur flux d'énergie lumineuse et sera identifié au Chapitre II avec la partie réelle du vecteur de Poynting complexe.

La densité spectrale d'énergie ρ_ν est la quantité d'énergie rayonnante par unité de volume et de fréquence. Elle est simplement reliée [92] à l'intensité spécifique, par l'intérmédiaire de la vitesse de la lumière c :

$$\rho_\nu = \frac{1}{c}\int I_\nu(\hat{K})\, d\Omega \qquad \text{(A-I.3)}$$

Dans un milieu dispersif, c doit être remplacé par la vitesse de groupe v_g.

Pour obtenir l'équation de transfert radiatif, nous avons besoin d'exprimer le taux d'accroissement de la densité spectrale d'énergie par unité de temps $\frac{d\rho_\nu}{dt}$. Le bilan d'énergie sur un volume V quelconque s'écrit :

$$\int_V \frac{d\rho_\nu}{dt}\, dV = \int_S \vec{F}_\nu\,.\,\vec{dS} = \int_V \mathrm{div}\, \vec{F}_\nu\, dV$$

soit :

$$\frac{d\rho_\nu}{dt} = \mathrm{div}\, \vec{F}_\nu \qquad \text{(A-I.4)}$$

Pour div $\vec{F}_\nu$ on a :

$$\mathrm{div}\,\vec{F}_\nu = \mathrm{div}\int \hat{K}\, I_\nu(\hat{K})\, d\Omega = \int \hat{K}.\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, I_\nu(\hat{K})\, d\Omega$$

soit :

$$\mathrm{div}\,\vec{F}_\nu = \int \frac{dI_\nu(\hat{K})}{ds}\, d\Omega \qquad \text{(A-I.5)}$$

où s est le chemin optique dans la direction $\hat{K}$ d'où l'équation utilisée au Chapitre I :

$$\frac{d\rho_\nu}{dt} = \int \frac{dI_\nu(\hat{K})}{ds}\, d\Omega \qquad \text{(A-I.6)}$$

Les formules précédentes sont intégrées sur l'angle solide Ω. En fait il est plus commode de raisonner sur l'élément d'angle solide $d\Omega$. C'est pourquoi nous définirons un vecteur flux et une densité d'énergie par unité d'angle solide :

$$\vec{F}_\nu(\hat{K}) = \hat{K}\, I_\nu(\hat{K}) \qquad \text{(A-I.7)}$$

et

$$\rho_\nu(\hat{K}) = \frac{I_\nu(\hat{K})}{v_g} \qquad \text{(A-I.8)}$$

Par intégration sur $d\Omega$ nous aurons :

$$\vec{F}_\nu = \int \vec{F}_\nu(\hat{K})\, d\Omega \qquad \text{(A-I.9)}$$

et

$$\rho_\nu = \int \rho_\nu(\hat{K})\, d\Omega \qquad \text{(A-I.10)}$$

Les relations (A-I.4,5,6) non intégrées sur Ω s'écriront :

$$\frac{d\rho_\nu(\hat{K})}{dt} = \mathrm{div}\,\vec{F}_\nu(\hat{K}) \qquad \text{(A-I.11)}$$

$$\mathrm{div}\,\vec{F}_\nu(\hat{K}) = \frac{dI_\nu(\hat{K})}{ds} \qquad \text{(A-I.12)}$$

et $$\frac{d\rho_\nu(\hat{K})}{dt} = \frac{dI_\nu(\hat{K})}{ds} \qquad \text{(A-I. 13)}$$

conséquence directe de :

$$ds = v_g \, dt$$

Remarquons que si x et y désignent deux coordonnées rectangulaires dans un plan perpendiculaire à $\hat{K}$, $d\Omega$ peut être remplacé par $dK_x \, dK_y$ ou encore en utilisant le vecteur d'onde $\vec{K}' = \frac{1}{\lambda} \hat{K}$:

$$d\Omega = \lambda^2 \, dK'_x \, dK'_y \qquad \text{(A-I.14}$$

et l'élément d'étendue $dU = d\Omega \, dS$ est donné par :

$$dU = \lambda^2 \, dK'_x \, dK'_y \, dx \, dy \qquad \text{(A-I.15)}$$

L'intensité spécifique $I_\nu(\hat{K})$ est obtenue à partir de la transformée de Fourier de la distribution d'amplitude dans le plan xy (cf. théorie de la diffraction) et on a entre les variables complémentaires dans cette transformation les relations d'incertitude :

$$\begin{cases} \Delta K'_x \, \Delta x \geqslant 1 \\ \Delta K'_y \, \Delta y \geqslant 1 \end{cases} \qquad \text{(A-I.16)}$$

De même dans le domaine temporel, I_ν est obtenu à partir de la transformation de Fourier de la variation d'amplitude dans le temps et la limitation de la durée de l'onde sur un temps ΔT entraîne une largeur spectrale $\Delta\nu$ telle que :

$$\Delta\nu \, . \, \Delta T \geqslant 1 \qquad \text{(A-I.17)}$$

L'égalité dans ces relations définit une cellule de l'espace des

phases ou un mode du faisceau. Nous voyons d'après (A-I.15) qu'un tel mode correspond à une étendue $dU = \lambda^2$ dite étendue de cohérence. Pour un faisceau quelconque le rapport $\frac{U}{\lambda^2}$ est donc le nombre de modes spatiaux du faisceau et le rapport inverse $\frac{\lambda^2}{U}$ est dit facteur de cohérence [93].

La conservation de l'étendue U dans les systèmes optiques (invariant de Lagrange) n'est donc pas autre chose que la conservation du nombre de modes $\frac{U}{\lambda^2} = \frac{\eta^2 U}{\lambda_o^2}$ où η est l'indice du milieu et λ_o la longueur d'onde dans le vide. Ce nombre doit être doublé si la lumière n'est pas polarisée.

De même le produit $\Delta\nu\Delta T$ caractérise le nombre de trains d'onde de durée $\tau = \frac{1}{\Delta\nu}$ contenus dans le faisceau de durée ΔT. Son inverse $\frac{\tau}{\Delta T}$ est appelé facteur de cohérence temporelle.

ANNEXE II

Rappels sur la thermodynamique du système à deux niveaux

Toutes les grandeurs sont rapportées à l'unité de volume. Les notations utilisées pour le système à deux niveaux sont celles définies au Chapitre I. Nous supposerons que ce système obéit à la statistique classique des particules *indiscernables*. A l'approximation de la formule de Stirling l'entropie s'écrit :

$$S = kN - k\left[n_a \log \frac{n_a}{g_a} + n_b \log \frac{n_b}{g_b}\right] \qquad \text{(A-II.1)}$$

L'énergie interne du système est donnée par :

$$E = E_a\, n_a + E_b\, n_b = \frac{E_a+E_b}{2}\, N + \frac{E_a-E_b}{2}\, n \qquad \text{(A-II.2)}$$

Si le zéro d'énergie est fixé au milieu de l'intervalle entre les deux niveaux $\frac{E_a+E_b}{2} = 0$, cette énergie se ramène à :

$$W = \frac{E_a-E_b}{2}\, n = \frac{\hbar\omega}{2}\, n \qquad \text{(A-II.3)}$$

De façon générale la différentielle de l'énergie s'exprime par :

$$dE = T\, dS + \mu\, dN \qquad \text{(A-II.4)}$$

où T est une température et μ un potentiel chimique. En explicitant dS :

$$dE = T \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_N dn + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_n + \mu\right] dN \qquad \text{(A-II.5)}$$

En comparant (A-II.5) avec la différentielle de (A-II.3) on obtient les deux relations classiques qui définissent T et μ :

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_N = \frac{\hbar\omega}{2} \qquad \text{(A-II.6)}$$

et
$$T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_n + \mu = 0 \qquad \text{(A-II.7)}$$

On obtient donc pour la température :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial W} \right)_N = \frac{k}{\hbar\omega} \log \frac{g_a}{g_b} \frac{n_b}{n_a} \qquad \text{(A-II.8)}$$

Cette température existe quels que soient n_a et n_b et un système à deux niveaux est donc toujours en équilibre thermique interne.

On obtient pour le potentiel chimique μ :

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_n = -\frac{1}{2} k \left(\log \frac{n_a}{g_a} + \log \frac{n_b}{g_b} \right) \qquad \text{(A-II.9)}$$

Introduisons la fonction de partition

$$Z\left(\frac{1}{T}\right) = g_a \exp - \frac{\hbar\omega}{2kT} + g_b \exp \frac{\hbar\omega}{2kT} \qquad \text{(A-II.10)}$$

On peut vérifier les relations :

$$W = - N k \left(\frac{d \log Z}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) = - \frac{Nk}{Z} \frac{dZ}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \qquad \text{(A-II.11)}$$

$$-\frac{\mu}{T} = k \log \frac{Z}{N} \qquad \text{(A-II.12)}$$

$$S = \frac{W - N\mu}{T} + k\,N = k\,N\left[\log\frac{Z}{N} - \frac{1}{T}\;\frac{d\log Z}{d\frac{1}{T}} + 1\right] \qquad \text{(A-II.13)}$$

Les formules (A II 11) et (A II 12) permettent de passer des variables W et N aux variables $X = \frac{1}{T}$ et $Y = -\frac{\mu}{T}$

Au chapitre I nous avons besoin des dérivées de W et N par rapport à ces variables :

$$\left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y = -\frac{W}{k} \qquad \text{(A-II.14,1)}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial Y}\right)_X = -\frac{N}{k} \qquad \text{(A-II.14,2)}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y = -k\,\frac{N}{Z}\,\frac{d^2Z}{dX^2} = -\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^2\frac{N}{k} \qquad \text{(A-II.14,3)}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X = -\frac{W}{k} \qquad \text{(A-II.14,4)}$$

Notons que ces relations s'écrivent de façon plus symétrique avec les variables N, n , $X' = \frac{\hbar\omega}{2kT}$, $Y' = -\frac{\mu}{kT}$:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial X'}\right)_{Y'} = \left(\frac{\partial n}{\partial Y'}\right)_{X'} = -n \qquad \text{(A-II.15,1)}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial Y'}\right)_{X'} = \left(\frac{\partial n}{\partial X'}\right)_{Y'} = -N \qquad \text{(A-II.15,2)}$$

Température de niveau

Cette notion peut être définie de deux façons. Nous pouvons tout d'abord utiliser la notion, définie précédemment, de température pour un système à deux niveaux et choisir pour l'ensemble des niveaux un même niveau de référence. Choisissons le niveau fondamental d'énergie E_o, de population n_o, et de poids statistique g_o . Posons $E_a - E_o = W_a$ la température du niveau a est définie par :

$$\frac{W_a}{T_a} = - k \log \frac{n_a}{g_a} + k \log \frac{n_o}{g_o} \qquad \text{(A-II.16)}$$

La température T_{ab} est liée à T_a et T_b par :

$$\frac{W}{T_{ab}} = \frac{W_a}{T_a} - \frac{W_b}{T_b} \qquad \text{(A-II.17)}$$

$$\text{avec} \quad W = W_a - W_b \qquad \text{(A-II.18)}$$

Une autre échelle de températures de niveau peut être définie en remarquant que l'entropie (A.II.1) est la somme de contributions indépendantes des niveaux a et b :

$$S_a = k\, n_a - k\, n_a \log \frac{n_a}{g_a} \qquad \text{(A-II.19)}$$

On peut définir :

$$\frac{1}{T_a} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_a E_a} \right)_V = - \frac{k}{E_a} \log \frac{n_a}{g_a} \qquad \text{(A-II.20)}$$

où E_a est l'énergie par rapport à un niveau de référence par exemple E_o . On aura alors :

$$\frac{W_a}{T_a} = - k \log \frac{n_a}{g_a} \qquad \text{(A-II.21)}$$

La température T_a ainsi définie ne dépend plus que de la population n_a . Cette température incorpore donc la notion de pression. Tout accroissement de la population peut être interprété comme un échauffement du niveau et inversement toute diminution comme un refroidissement. Cette définition est analogue à la définition de la température de rayonnement. Elle implique une densité d'occupation $\frac{n_a}{g_a} \ll 1$. La température T_a est donc toujours positive. Toute interaction implique le changement de deux populations n_a et n_b et la seule température mesurable est donc T_{ab} qui est encore liée à T_a et T_b par (A-II.17). Notons que les relations (A-II.17) et (A-II.18) évoquent la conservation de l'énergie et de l'entropie (1er et 2ème principe) pour une machine frigorifique à absorption.

ANNEXE III

Evaluation des intégrales :

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D-\omega_o)f^2(\omega-\omega_D)d\omega_D \qquad \text{(A-III.1)}$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D-\omega_o)f(\omega-\omega_D)f(\omega+\omega_D-2\omega_o)d\omega_D \qquad \text{(A-III.2)}$$

où F est la forme de Gauss :

$$F(\omega_D-\omega_o) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D} \exp-\left(\frac{\omega_D-\omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2 \qquad \text{(A-III.3)}$$

et où f est la forme de Lorentz :

$$f(\omega-\omega_D) = \mathrm{Re}\,\frac{1}{\pi}\,\frac{1}{\gamma_2-i(\omega-\omega_D)} \qquad \text{(A-III.4)}$$

La méthode générale pour effectuer la convolution d'une forme de Gauss et d'un nombre quelconque de formes de Lorentz a été donnée par HEER, SETTLES et BUPP [94].

Pour les intégrales précédentes elle repose sur l'identité :

$$\frac{1}{a.b} = \frac{1}{b \pm a}\left(\frac{1}{a} \pm \frac{1}{b}\right) \qquad \text{(A-III.5)}$$

où a, b et le signe $\pm$ sont choisis pour éliminer la variable ω_D dans le terme $(b \pm a)^{-1}$.

Une difficulté provient du fait que si nous utilisons

la représentation complexe de la forme de Lorentz :

$$\text{Re } AB \neq \text{Re}A \,.\, \text{Re}B$$

nous devons écrire :

$$\text{Re } A\text{Re}B = \frac{1}{2} \text{ Re } A(B+B^*) = \frac{1}{2} \text{ Re } AB + \frac{1}{2} \text{ Re } AB^* \qquad \text{(A-III.6)}$$

Evaluons tout d'abord I_2. Pour cela, effectuons le changement de variables :

$$\eta = \frac{\gamma_2}{\Delta\omega_D} \qquad \xi = \frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D} \qquad \theta = \frac{\omega_D-\omega_o}{\Delta\omega_D} \qquad \zeta = \xi + i\eta$$

$$I_2 = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\pi}(\Delta\omega_D)^2} \text{ Re} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - \theta^2}{[\eta-i(\xi-\theta)][\eta-i(\xi+\theta)]} d\theta + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - \theta^2}{[\eta-i(\xi-\theta)][\eta+i(\xi+\theta)]} d\theta \right\}$$

La relation (A-III.5) s'écrit :

$$\frac{1}{[\eta-i(\xi-\theta)][\eta-i(\xi+\theta)]} = \frac{1}{2(\eta-i\xi)} \left[\frac{1}{\eta-i(\xi-\theta)} + \frac{1}{\eta-i(\xi+\theta)} \right] \quad \text{et}$$

$$\frac{1}{[\eta-i(\xi-\theta)][\eta+i(\xi+\theta)]} = \frac{1}{2i\xi} \left[\frac{1}{\eta-i(\xi-\theta)} - \frac{1}{\eta+i(\xi+\theta)} \right]$$

On utilisera ensuite :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - \theta^2}{\eta - i(\xi \pm \theta)} \, d\theta = \pi w(\zeta) \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp - \theta^2}{\eta + i(\xi \pm \theta)} \, d\theta = \pi w^*(\zeta)$$

On tire :

$$I_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{\pi}(\Delta\omega_D)^2} \, \mathrm{Re} \left\{ \frac{w(\zeta)}{\eta - i\xi} + \frac{w(\zeta) - w^*(\zeta)}{2i\xi} \right\}$$

soit :

$$I_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{\pi}(\Delta\omega_D)^2} \, \frac{\eta^2}{\eta^2 + \xi^2} \left[\frac{\mathrm{Re}\,w(\zeta)}{\eta} + \frac{\mathrm{Im}\,w(\zeta)}{\xi} \right]$$

qu'on peut écrire :

$$I_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{\pi}(\Delta\omega_D)^2} \, \eta \, \xi^{-1} \, \mathrm{Re} \frac{w(\zeta)}{\zeta} \tag{A-III.7}$$

Notons qu'au lieu d'utiliser (A-III.6) nous aurions pu utiliser :

$$\frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{\gamma_2^2 + (\omega - \omega_D)^2} \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{\gamma_2^2 + (\omega + \omega_D - 2\omega_o)} = \frac{\gamma_2}{\pi^2} \, \mathrm{Re} \left\{ \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega - \omega_D)} \cdot \right.$$

$$\left. \left[\frac{1}{\gamma_2 - i(\omega + \omega_D - 2\omega_o)} \cdot \frac{1}{\gamma_2 + i(\omega + \omega_D - 2\omega_o)} \right] \right\}$$

ce qui nous ramène au produit de trois formes de Lorentz complexes qu'on peut réduire comme précédemment :

$$\frac{1}{abc} = \frac{1}{a+b} \left\{ \frac{1}{c \pm a} \left[\frac{1}{a} \pm \frac{1}{c} \right] + \frac{1}{c \mp b} \left[\frac{1}{b} \mp \frac{1}{c} \right] \right\}$$

Evaluons maintenant I_1 :

$$I_1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}(\Delta\omega_D)^2} \cdot \frac{1}{\pi^2} \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp-\theta^2}{\left[\eta-i(\xi-\theta)\right]\left[\eta-i(\xi-\theta)\right]} d\theta + \right.$$

$$\left. + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp-\theta^2}{\left[\eta-i(\xi-\theta)\right]\left[\eta+i(\xi-\theta)\right]} d\theta \right\}$$

On utilisera encore la formule (A-III.5) en remarquant qu'elle reste valable lorsque b tend vers a .

Pour la première intégrale nous utiliserons ce passage à la limite avec :

$$\frac{\Delta w}{\Delta \zeta} \rightarrow w'(\zeta) = \frac{2i}{\sqrt{\pi}} - 2\zeta\, w(\zeta)$$

On obtient pour I_1 :

$$I_1 = \frac{1}{\pi^2(\Delta\omega_D)^2} \left[1+\sqrt{\pi} \operatorname{Re}(i\,\zeta\, w(\zeta)) + \frac{\sqrt{\pi}}{2\eta} \operatorname{Re} w(\zeta)\right] \qquad \text{(A-III.8)}$$

On calculera de la même façon les intégrales faisant intervenir plus de deux fonctions de Lorentz pour les termes d'ordre supérieur dans le développement de (I.79).

Dans le cas limite de l'élargissement Doppler pur :

$$\operatorname{Re} w(\zeta) \neq e^{-\xi^2} \qquad \text{et} \qquad \operatorname{Im} w(\zeta) \neq \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2} \int_0^{\xi} e^{t^2} dt$$

On retrouve les termes intervenant dans (I.85) :

$$I_2 \neq \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D} \exp-\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2 \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{\gamma_2^2+(\omega-\omega_o)^2} \qquad \text{(A-III.9)}$$

$$I_1 \;\#\; \frac{1}{2}\,\frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\omega_D}\,\exp-\left(\frac{\omega-\omega_o}{\Delta\omega_D}\right)^2 \frac{1}{\pi\gamma_2} \qquad \text{(A-III.10)}$$

Dans l'autre cas limite où l'élargissement Doppler est négligeable devant la largeur γ_2 on remplacera $w(\zeta)$ par les premiers termes de son développement asymptotique :

$$w(\zeta) \sim \frac{i}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{\zeta}+\frac{1}{2\zeta^3}+\dots\right]$$

On obtient :

$$I_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{\pi}(\Delta\omega_D)^2}\,\frac{\eta^2}{\eta^2+\xi^2}\left[\frac{1}{\eta^2+\xi^2}+\frac{1}{\eta^2+\xi^2}\right]$$

soit :

$$I_2 = \frac{1}{\pi^2}\,\frac{\gamma_2^2}{\left[\gamma_2^2+(\omega-\omega_o)^2\right]^2}$$

et :

$$I_1 = \frac{1}{\pi^2(\Delta\omega_D)^2}\,\mathrm{Re}\left[-\frac{1}{2\zeta^2}+\frac{1}{2\eta}\;\frac{i}{\zeta}\right]$$

$$= \frac{1}{\pi^2(\Delta\omega_D)^2}\,\frac{\eta^2}{(\eta^2+\xi^2)^2}$$

$$= \frac{1}{\pi^2}\,\frac{\gamma_2^2}{\left[\gamma_2^2+(\omega-\omega_o)^2\right]^2} = I_2$$

On retrouve bien les termes correspondant à la saturation d'une raie homogène.

ANNEXE IV

RELATIONS ENTRE INDICE COMPLEXE, COEFFICIENT D'ABSORPTION, IMPEDANCE ET SUSCEPTIBILITE POUR UNE ONDE PLANE

En notation complexe une onde plane se propageant suivant Oz s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \exp i\omega\left[t - \frac{Nz}{c}\right] \qquad \text{(A-IV.1)}$$

où N est l'indice complexe du milieu donné par :

$$N = n - iK \qquad \text{(A-IV.2)}$$

où n est l'indice de réfraction et K le coefficient d'extinction.

Le milieu matériel peut d'autre part être caractérisé par une conductivité σ et par une polarisation macroscopique $\vec{P}$. La susceptibilité complexe est définie par :

$$\vec{P} = \varepsilon_o(\chi' - i\chi'')\vec{E} = \varepsilon\vec{E} \qquad \text{(A-IV.3)}$$

Portons l'expression du champ dans l'équation d'onde :

$$\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial z^2} - \mu_o\,\sigma\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} - \mu_o\varepsilon_o\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \mu_o\frac{\partial^2\vec{P}}{\partial t^2} \qquad \text{(A-IV.4)}$$

On obtient :

$$N^2 = 1 + \chi' - i(\chi'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_o\omega}) \qquad \text{(A-IV.5)}$$

soit $n^2 - K^2 = 1 + \chi' \qquad (n^2 - 1 \# \chi' \quad \text{si} \quad K \ll 1)$ (A-IV.6)

$$2nK = \chi'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_o\omega} \qquad (2K \# \chi'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_o\omega} \quad \text{si} \quad n \# 1) \qquad \text{(A-IV.7)}$$

Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\alpha = - \frac{1}{\vec{E}\vec{E}^*} \frac{d\,\vec{E}\vec{E}^*}{dz} = 2\,K\,\frac{\omega}{c} \qquad \text{(A-IV.8)}$$

D'où la relation entre coefficient d'absorption et partie imaginaire de la susceptibilité (pour $\sigma = 0$) :

$$\alpha_m \lambda\!\!\!^- = \chi'' \qquad \text{où} \qquad \lambda\!\!\!^- = \frac{\omega}{nc} \qquad \text{(A-IV.9)}$$

la susceptibilité χ'' se présente donc comme le coefficient d'absorption rapporté à la longueur d'onde réduite $\lambda\!\!\!^-$.

Le coefficient d'absorption dû à une conductivité finie σ est donné par :

$$\alpha_o \lambda\!\!\!^- = \frac{\sigma}{\varepsilon_o\,\omega} = (\sigma\,\lambda\!\!\!^-_o)\,Z_o \qquad \text{(A-IV.10)}$$

où Z_o est l'impédance du vide $Z_o = \sqrt{\dfrac{\mu_o}{\varepsilon_o}}$

L'impédance complexe du milieu qui relie les champs électrique et magnétique s'écrit :

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{\varepsilon - i\,\sigma/\omega}} \qquad \text{(A-IV.11)}$$

d'où la relation entre indice et impédance complexes :

$$N = \frac{Z_o}{Z} \qquad \text{(A-IV.12)}$$

Pour un trajet de longueur ℓ on définit les facteurs de surtension Q_m et Q_o par :

$$\frac{1}{Q_m} = \int_o^{\ell} \chi''\,\vec{E}\vec{E}^*\,dz \Big/ \int_o^{\ell} \vec{E}\vec{E}^*\,dz \qquad \text{(A-IV.13)}$$

$$\frac{1}{Q_o} = \int_o^{\ell} \frac{\sigma}{\varepsilon_o \omega} \vec{E}\vec{E}^* \, dz \Big/ \int_o^{\ell} \vec{E}\vec{E}^* \, dz \qquad \text{(A-IV.14)}$$

Le bilan d'énergie échangée sur la longueur ℓ s'exprime alors simplement par :

$$\frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_o} = 0 \qquad \text{(A-IV.15)}$$

Le chemin optique qui correspond à cette longueur ℓ s'écrit $n\ell$ et la variation de phase correspondante $\frac{\omega}{c} n\ell$.

La variation de fréquence de résonance d'une cavité s'obtient en exprimant que cette variation de phase sur la longueur totale de la cavité reste un multiple de π :

$$\left.\begin{array}{ll} & \dfrac{\omega n\ell}{c} = q\pi \\ \text{à vide :} & \dfrac{\omega_o \ell}{c} = q\pi \end{array}\right\} \quad q \text{ entier}$$

soit : $n\omega - \omega_o = 0$ qui s'écrit : $\omega\sqrt{1+\chi'} - \omega_o = 0$

soit enfin : $$\omega - \omega_o \simeq -\frac{1}{2}\omega\chi' \qquad \text{(A-IV.16)}$$

GENERALISATION POUR UNE ONDE PLANE D'AMPLITUDE ET DE PHASE LENTEMENT VARIABLE AVEC z ET t

Une telle onde s'écrit :

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E}_o(z,t) \exp i\left[\omega t - kz + \varphi(z,t)\right] \qquad \text{(A-IV.17)}$$

La polarisation correspondante s'écrit en séparant les parties en phase et en quadrature avec le champ électrique :

$$\vec{P}(z,t) = \left[\vec{C}(z,t) - i\,\vec{S}(z,t)\right] \exp i\left[\omega t - kz + \varphi(z,t)\right] \qquad \text{(A-IV.18)}$$

En portant ces expressions dans l'équation d'onde (A-IV.4), en séparant parties réelle et imaginaire et en négligeant les termes du deuxième ordre on obtient les deux équations du premier ordre :

$$\frac{\partial \vec{E}_o}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}_o}{\partial t} \simeq - Z_o\left[\frac{\omega}{2}\vec{S} + \frac{\partial \varphi}{\partial t}\vec{S} + \frac{\partial \vec{C}}{\partial t} + \frac{\sigma}{2}\vec{E}_o\right] \qquad \text{(A-IV.19)}$$

$$\vec{E}_o\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right) \simeq - Z_o\left[\frac{\omega}{2}\vec{C} + \frac{\partial \varphi}{\partial t}\vec{C} - \frac{\partial \vec{S}}{\partial t} - \frac{\sigma}{2\omega}\frac{\partial \vec{E}_o}{\partial t}\right] \qquad \text{(A-IV.20)}$$

On reconnaît dans ces équations une forme simplifiée du théorème de Poynting. Si la phase et l'amplitude varient lentement on écrira plus simplement :

- une équation ne portant que sur l'amplitude :

$$\frac{\partial \vec{E}_o}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}_o}{\partial t} \simeq - Z_o\left(\frac{\omega}{2}\vec{S} + \frac{\sigma}{2}\vec{E}_o\right) \qquad \text{(A-IV.21)}$$

- et une équation portant sur la phase :

$$\vec{E}_o\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right) \simeq - Z_o\,\frac{\omega}{2}\vec{C} \qquad \text{(A-IV.22)}$$

ANNEXE V

MODES NORMAUX D'OSCILLATION D'UNE CAVITE ELECTROMAGNETIQUE

Les modes normaux d'une cavité au sens défini par Slater sont les fonctions vectorielles d'espace représentant les distributions de champ électrique et magnétique lors des oscillations libres monochromatiques de la cavité supposée sans pertes et remplie d'un diélectrique parfait homogène et isotrope. Examinons les conditions imposées par cette définition.

1) - Absence de pertes sur les parois

La partie S de la surface fermant la cavité qui est conductrice sera supposée parfaitement conductrice et si $\vec{n}$ représente la normale à cette surface on aura sur S les conditions :

$$\vec{n} \wedge \vec{E} = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{n} \cdot \vec{H} = 0$$

La partie S' de cette surface qui est diélectrique sera supposée parfaitement isolante et sur S' on supposera

$$\vec{n} \wedge \vec{H} = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{n} \cdot \vec{E} = 0$$

2) - Diélectrique parfait homogène et isotrope

L'induction électrique $\vec{D}$ s'écrit donc $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$

les équations de Maxwell s'écrivent alors :

$$\overrightarrow{\text{rot } E} = \mu_o \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \qquad \text{div } \vec{H} = 0$$

$$\overrightarrow{\text{rot } H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \qquad \text{div } \vec{E} = 0$$

d'où les équations d'onde :

$$\overrightarrow{\text{rot rot } E} = - \mu_o \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

$$\overrightarrow{\text{rot rot } H} = - \mu_o \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}$$

3) - Monochromaticité

Soit Ω la fréquence d'oscillation du champ

$$\overrightarrow{\text{rot rot } E} = \mu_o \varepsilon \, \Omega^2 \vec{E} = k^2 \vec{E}$$

(ou $\overrightarrow{\Delta E} + k^2 \vec{E} = 0$ puisque div $\vec{E} = 0$)

Cette équation n'admet que des solutions discrètes qui sont les fonctions propres de divergence nulle de l'opérateur $\overrightarrow{\text{rot rot}}$ avec les conditions aux limites définies au paragraphe 1 .

Désignons par k_n^2 les valeurs propres de cette équation on voit que les oscillations libres de la cavité ne pourront avoir lieu que pour les fréquences $\Omega_n^2 = \frac{k_n^2}{\varepsilon \mu_o}$. Les fonctions propres correspondantes s'écrivent en notation complexe :

$$E_n \, \vec{U}_n(\vec{r}) \, e^{j \Omega_n t}$$ où E_n est une amplitude réelle

Posons pour chaque $\vec{U}_n$:

$$k_n \, \vec{V}_n = \overrightarrow{\text{rot } U_n}$$

Si on prend le rotationnel des deux membres :

$$k_n \, \overrightarrow{\text{rot } V_n} = \overrightarrow{\text{rot rot } U_n}$$

or $$\overrightarrow{\text{rot rot}\ U_n} = k_n\, k_n^*\, \vec{U}_n$$

d'où $$k_n^*\, \vec{U}_n = \overrightarrow{\text{rot}\ V_n}$$

et $$\overrightarrow{\text{rot rot}\ V_n} = k_n^* \overrightarrow{\text{rot}\ U_n} = k_n k_n^*\, \vec{V}_n$$

Les fonctions $\vec{V}_n$ sont donc aussi fonctions propres de $\overrightarrow{\text{rot rot}}$ avec la même valeur propre k_n^2 .

Cherchons les conditions aux limites satisfaites par les $\vec{V}_n$. Sur S la condition $\vec{n} \wedge \vec{U}_n = 0$ entraîne $\vec{V}_n \cdot \vec{n} = 0$ et sur S' $\vec{n} \cdot \vec{U}_n$ entraîne $\vec{V}_n \wedge \vec{n} = 0$.

Les fonctions $\vec{V}_n$ correspondent donc aux modes propres définis pour $\vec{H}$. Pour le mode n le champ magnétique s'écrira donc :

$$H_n\, \vec{V}_n(\vec{r})\, e^{j(\Omega_n t + \varphi_n)}$$

où H_n et φ_n représentent respectivement une amplitude et une phase réelle. En portant cette expression ainsi que celle du champ électrique donnée précédemment dans les équations de Maxwell on trouve :

$$k_n = -\, j\, \mu_o \Omega\, \frac{H_n}{E_n}\, e^{j\varphi}$$

et $$k_n^* = j\, \varepsilon \Omega\, \frac{E_n}{H_n}\, e^{-j\varphi}$$

d'où la relation classique entre énergie électrique et énergie magnétique :

$$\mu_o H_n^2 = \varepsilon E_n^2$$

Pour la plupart des cavités les fonctions $\vec{U}_n(\vec{r})$ sont réelles ce qui correspond à une véritable onde stationnaire. Cependant certaines cavités sont susceptibles d'être le siège d'oscillations libres progressives (lasers en anneau). Dans ce cas le fonction $\vec{U}_n(\vec{r})$ est complexe mais peut s'écrire $\vec{U}_n = \vec{U}'_n \pm i\,\vec{U}''_n$ où $\vec{U}'_n$ et $\vec{U}''_n$ sont deux fonctions réelles représentant deux oscillations colinéaires et stationnaires. De même s'il existe une dégénérescence supplémentaire due à la symétrie de révolution on pourra avoir des oscillations libres progressives polarisées circulairement. Celles-ci pourront s'écrire $\vec{U}_n^{\pm} = \vec{U}'_n \pm i\,\vec{U}''_n$ où $\vec{U}'_n$ et $\vec{U}''_n$ sont des fonctions réelles représentant deux oscillations perpendiculaires polarisées rectilignement et stationnaires. On peut donc dans tous les cas se ramener à une superposition de fonctions réelles et pour que les fonctions $\vec{V}_n$ correspondantes soient aussi réelles on prendra k_n réel.

La relation $k_n = k_n^*$ entraîne $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Pour une oscillation libre stationnaire le champ électrique et le champ magnétique sont en quadrature.

Relations d'orthogonalité

Il est facile de montrer que $\int_V \vec{U}_n \, \vec{U}_m \, dv = 0$ si $n \neq m$ et que $\int_V \vec{V}_n \, \vec{V}_m^* \, dv = 0$ si $n \neq m$

En effet $(k_n^2 - k_m^2) \int_V \vec{U}_n \, \vec{U}_m \, dv = \int_V \vec{U}_m^* \, \overrightarrow{\text{rot rot } U_n} - \vec{U}_n \, \overrightarrow{\text{rot rot } U_m^*})dv$

On peut utiliser la relation :

$$\text{div}\,(\vec{U}_n \wedge \overrightarrow{\text{rot } U_m^*} - \text{div}\,(\vec{U}_m^* \wedge \overrightarrow{\text{rot } U_n}) =$$

$$= \vec{U}_m^* \, \overrightarrow{\text{rot rot } U_n} - \vec{U}_n^* \, \overrightarrow{\text{rot rot } U_m} = \text{div}\left[k_m^* \vec{U}_n \wedge \vec{V}_m^*\right] - \text{div}\left[k_n \vec{U}_m^* \wedge \vec{V}_n\right]$$

On remarquera que

$$\int_V \vec{U}_m^* \ \overrightarrow{\text{rot rot } U_n} \ dv = \int_V \vec{U}_n \ \overrightarrow{\text{rot rot } U_m^*} \ dv$$

est la relation d'hermiticité à laquelle satisfait l'opérateur $\overrightarrow{\text{rot rot } U_n}$. La démonstration est la même pour $\vec{V}_n$. On imposera en plus les conditions de normations

$$\int_V \vec{U}_n \ \vec{U}_n^* \ dv = \int_V \vec{V}_n \ \vec{V}_n^* \ dv = 1$$

L'intérêt des fonctions $\vec{U}_n$ et $\vec{V}_n$ ainsi définies provient du fait qu'elles constituent deux bases complètes et indépendantes sur lesquelles on pourra développer les champs électrique et magnétique de la cavité réelle. Si la cavité réelle ne diffère pas trop de la cavité idéale pour laquelle on a déterminé les $\vec{U}_n$ et $\vec{V}_n$ on pourra espérer une convergence rapide des développements. Toutefois ces développements ne peuvent représenter que la partie solenoïdale des champs. Si la cavité contient des charges libres ou un diélectrique inhomogène le champ électrique possède une partie irrotationnelle que Slater propose de développer sur une base de fonctions irrotationnelles $\vec{W}_\ell$ définies comme suit :

puisque $\overrightarrow{\text{rot } W_\ell} = 0$ on peut écrire $k_\ell \vec{W}_\ell = \overrightarrow{\text{grad}} \Psi_\ell$

On prendra pour Ψ_ℓ les fonctions propres de Δ

$$\Delta \Psi_\ell + k_\ell^2 \Psi_\ell = 0$$

avec pour condition aux limites $\Psi_\ell = 0$ sur S et S' .

La définition précédente entraîne que les fonctions $\vec{W}_\ell$ seront aussi fonctions propres de Δ

$$\Delta \vec{W}_\ell + k_\ell^2 \vec{W}_\ell = 0$$

avec $\vec{n} \wedge \vec{W}_\ell = 0$ sur S et S'

et on montre facilement les relation d'orthogonalité

$$\int_V \vec{W}_\ell \, \vec{W}_m \, dv = 0 \quad \text{si} \quad \ell \neq m$$

$$\int_V \Psi_\ell \Psi_m \, dv = 0 \quad \text{si} \quad \ell \neq m$$

On imposera en plus la condition de normation

$$\int_V \Psi_\ell \, \Psi_\ell' \, dv = \int_V \vec{W}_\ell \, \vec{W}_\ell \, dv = 1$$

on montre enfin que

$$\int_V \vec{W}_\ell \, \vec{U}_n \, dv = 0$$

Observons que si la surface limitant la cavité est entièrement métallique la condition aux limites est la même pour les fonctions $\vec{U}_n$ et les fonctions $\vec{W}_n$. Toutes ces fonctions sont d'autre part fonctions propres de l'opérateur $\vec{\Delta} = \overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div} - \overrightarrow{\text{rot rot}}$. La différence vient de ce que $\text{div}\,\vec{U}_n = 0$ alors que $\overrightarrow{\text{rot}\,W_n} = 0$. Les $\vec{U}_n$ sont donc fonctions propres communes à $\vec{\Delta}$ et $\overrightarrow{\text{rot rot}}$ alors que les $\vec{W}_n$ sont fonctions propres communes à $\vec{\Delta}$ et $\overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div}$. Ces deux ensembles ne peuvent avoir en commun que le vecteur $\vec{0}$.

<u>Conditions aux limites pour une cavité réelle et couplage de l'énergie avec l'extérieur</u>

Pour une surface métallique de conductivité infinie nous avons vu que $\vec{E}$ est normal et $\vec{H}$ tangentiel. Le flux du vecteur de Poynting $\int_S \vec{E} \wedge \vec{H}^* \, \vec{ds} = \int \vec{E}_T \cdot \vec{H}_T^* \, ds$ à travers la surface est alors nul.

Pour une surface métallique de conductivité finie il apparaît une composante tangentielle du champ électrique et par conséquence un flux d'énergie à travers la surface qui pourra sortir de la cavité si l'épaisseur du métal est assez faible.

Pour le calcul de ce flux nous supposerons qu'il existe toujours une relation de la forme :

$$\vec{E}_T = \vec{\vec{\zeta}}\, \vec{H} \wedge \vec{n}$$

entre amplitudes complexes des composantes tangentielles; $\vec{\vec{\zeta}}$ est un tenseur complexe pouvant dépendre de la fréquence et du point de la surface considérée mais pas de l'intensité ou de la direction des champs.

Nous écrirons $\vec{\vec{\zeta}}$ sous la forme :

$$\vec{\vec{\zeta}} = \vec{\vec{\zeta}}'\,(\omega,\vec{r}) + i\,\vec{\vec{\zeta}}''(\omega,\vec{r})$$

Nous appelerons ce tenseur impédance complexe de la surface.

On peut evidemment utiliser le même type de relation pour un isolant de constante diélectrique élevée

$$\vec{H}_T = \vec{\vec{\gamma}}\, \vec{E} \wedge \vec{n}$$

Les intégrales de surface donnant le flux du vecteur de Poynting s'écriront :

pour un conducteur : $\int_S \vec{E}_T\, \vec{H}_T^* \, ds = \int_S \vec{\vec{\zeta}}\, \vec{H}_T\, \vec{H}_T \, ds$

c'est à dire que si on suppose le champ magnétique peu modifié par

rapport à la cavité vide on obtient :

$$= H_n^2 \int \vec{\vec{\zeta}} \, (\vec{V}_n)_T (\vec{V}_n^*)_T \, ds$$ quantité proportionnelle

à $$H_n^2 \int_v \vec{V}_n \, \vec{V}_n^* \, dv$$

on posera : $$\int \vec{\vec{\zeta}} \, (\vec{V}_n)_T (\vec{V}_n^*)_T \, ds = \frac{\omega}{Q_E} \mu_o \int_v \vec{V}_n \, \vec{V}_n^* \, dv$$

où Q_E est un coefficient de surtension extérieur

De même pour une surface diélectrique

$$\int_{s'} \vec{E}_T \, \vec{H}_T^* \, ds = \int_{s'} \vec{\vec{\gamma}} \, \vec{E}_T \, \vec{E}_T^* \, ds = E_n^2 \int_{s'} \vec{\vec{\gamma}} \, (\vec{V}_n)_T (\vec{V}_n^*)_T \, ds$$

et $$\int_{s'} \vec{\vec{\gamma}} \, (\vec{U}_n)_T (\vec{U}_n)_T^* \, ds = \frac{\omega}{Q'_E} \varepsilon_o \int_{v} \vec{U}_n \, \vec{U}_n^* \, dv$$

ANNEXE VI

CALCUL DES SUSCEPTIBILITES $\chi^{(3)}(-\omega,+\vec{k})$

Ces susceptibilités, au nombre de six, sont données par la formule (III.62) où $\omega = \omega' = \omega'' = \omega'''$, $\vec{k} = \vec{k}' = \vec{k}'' = \vec{k}'''$. Elles sont proportionnelles aux six intégrales J_1, J_1', J_2, J_2', J_3, J_3' définies par :

$$\begin{aligned}
\chi^{(3)}(-\omega+\omega-\omega,+\vec{k}-\vec{k}+\vec{k}) &= iK\ J_1 \\
\chi^{(3)}(-\omega-\omega+\omega,+\vec{k}+\vec{k}-\vec{k}) &= iK\ J_1' \\
\chi^{(3)}(-\omega+\omega-\omega,+\vec{k}+\vec{k}-\vec{k}) &= iK\ J_2 \\
\chi^{(3)}(-\omega-\omega+\omega,+\vec{k}-\vec{k}+\vec{k}) &= iK\ J_2' \\
\chi^{(3)}(-\omega+\omega-\omega,-\vec{k}+\vec{k}+\vec{k}) &= iK\ J_3 \\
\chi^{(3)}(-\omega-\omega+\omega,-\vec{k}+\vec{k}+\vec{k}) &= iK\ J_3'
\end{aligned} \qquad \text{(A-VI.1)}$$

où K est une constante de proportionnalité réelle.

Les intégrales J s'écrivent :

$$J_1 = 2T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D) \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} \cdot \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)}\, d\omega_D$$

$$J_1' = 2T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D) \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} \cdot \frac{1}{\gamma_2 + i(\omega-\omega_D)}\, d\omega_D$$

$$J_2 = 2T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D) \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} \cdot \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega+\omega_D-2\omega_o)} \, d\omega_D$$

$$J_2' = 2T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D) \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} \cdot \frac{1}{\gamma_2 + i(\omega+\omega_D-2\omega_o)} \, d\omega_D$$

$$J_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D) \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} \left[\frac{1}{\gamma_a - 2i(\omega_o-\omega_D)} + \frac{1}{\gamma_b - 2i(\omega_o-\omega_D)} \right] \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} d\omega_D$$

$$J_3' = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_D) \frac{1}{\gamma_2 - i(\omega-\omega_D)} \left[\frac{1}{\gamma_a - 2i(\omega_o-\omega_D)} + \frac{1}{\gamma_b - 2i(\omega_o-\omega_D)} \right] \frac{1}{\gamma_2 + i(\omega+\omega_D-2\omega_o)} d\omega_D$$

où $T_1 = \frac{1}{2} \frac{1}{\gamma_a} + \frac{1}{\gamma_b}$

Le calcul de ces intégrales s'effectue selon les lignes développées dans l'annexe III. En fait, le résultat du calcul des quatre premières intégrales est déjà donné, à un coefficient numérique près, dans cette annexe :

$$J_1 = \frac{4T_1}{\Delta\omega_D^2} \left[1 + i\sqrt{\pi}\, \zeta\, w(\zeta) \right] \qquad \text{(A-VI.2)}$$

$$J_1' = 2 \frac{\sqrt{\pi}\, T_1}{\Delta\omega_D^2} \cdot \frac{\text{Re } w(\zeta)}{\eta} \qquad \text{(A-VI.3)}$$

$$J_2 = 2i \frac{\sqrt{\pi}\, T_1}{\Delta\omega_D^2} \cdot \frac{w(\zeta)}{\zeta} \qquad \text{(A-VI.4)}$$

$$J_2' = 2 \frac{\sqrt{\pi}\, T_1}{\Delta\omega_D^2} \cdot \frac{\text{Im } w(\zeta)}{\xi} \qquad \text{(A-VI.5)}$$

Avec les changements de variables de l'Annexe III les intégrales J_3 et J_3' s'écrivent :

$$J_3 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\eta-i(\xi-\theta)}\left[\frac{1}{\frac{\gamma_a}{2\gamma_2}\eta+i\theta}+\frac{1}{\frac{\gamma_b}{2\gamma_2}\eta+i\theta}\right]\frac{1}{\eta-i(\xi-\theta)}\exp-\theta^2 d\theta$$

$$J_3' = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\,\Delta\omega_D^3}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\eta-i(\xi-\theta)}\left[\frac{1}{\frac{\gamma_a}{2\gamma_2}\eta+i\theta}+\frac{1}{\frac{\gamma_b}{2\gamma_2}+i\theta}\right]\frac{1}{\eta+i(\xi+\theta)}\exp-\theta^2 d\theta$$

Pour les calculer on utilisera la décomposition en éléments simples suivant le schéma :

$$\frac{1}{abc} = \frac{1}{b-a}\left\{\frac{1}{c-a}\left(\frac{1}{a}-\frac{1}{c}\right) - \frac{1}{c-b}\left(\frac{1}{b}-\frac{1}{c}\right)\right\}$$

On obtient pour J_3 :

$$J_3 = \frac{\sqrt{\pi}}{2\Delta\omega_D^3}\left[\frac{w\left(i\frac{\gamma_a}{2\gamma_2}\eta\right)-w(\zeta)}{\left(\frac{\gamma_b}{\gamma_2}\eta-i\xi\right)^2}+\frac{w\left(i\frac{\gamma_b}{2\gamma_2}\eta\right)-w(\zeta)}{\left(\frac{\gamma_a}{\gamma_2}\eta-i\xi\right)^2}\right] -$$

$$- \frac{1}{\Delta\omega_D^3}\left[1+i\sqrt{\pi}\,\zeta w(\zeta)\right].\left[\frac{1}{\frac{\gamma_b}{\gamma_2}\eta-i\xi}+\frac{1}{\frac{\gamma_a}{\gamma_2}\eta-i\xi}\right] \qquad \text{(A-VI.6)}$$

et pour J'_3 :

$$J'_3 = \frac{\sqrt{\pi}}{2\Delta\omega_D^3}\left[\frac{w(i\frac{\gamma_a}{2\gamma_2}\eta) - w^*(\zeta)}{(\frac{\gamma_b}{\gamma_2}\eta)^2 + \xi^2} + \frac{w(i\frac{\gamma_b}{2\gamma_2}\eta) - w^*(\zeta)}{(\frac{\gamma_a}{\gamma_2}\eta)^2 + \xi^2}\right] -$$

$$- \frac{\sqrt{\pi}}{2\Delta\omega_D^3} \cdot \frac{\mathrm{Im}\ w(\zeta)}{\xi}\left[\frac{1}{\frac{\gamma_b}{\gamma_2}\eta - i\xi} + \frac{1}{\frac{\gamma_a}{\gamma_2}\eta - i\xi}\right] \qquad \text{(A-VI.7)}$$

où on a utilisé $\gamma_2 = \frac{\gamma_a + \gamma_b}{2}$ pour l'expression des dénominateurs résonnants.

Observons que les intégrales J ont des ordres de grandeur très différents lorsque la largeur Doppler est grande devant la largeur homogène.

J_1 est la somme de deux termes dont le premier est de l'ordre de $\frac{T_1}{\Delta\omega_D^2}$, le deuxième de l'ordre de $\frac{T_1\gamma_2}{\Delta\omega_D^3}$, J'_1 et J_2 sont de l'ordre de $\frac{T_1}{\Delta\omega_D\gamma_2}$, J'_2 de l'ordre de $\frac{T_1}{\Delta\omega_D^2}$.

Pour déterminer l'ordre de grandeur de J_3 et J'_3 on remarquera que pour $\xi = o$ et au premier ordre en η :

$$w(i\frac{\gamma_a}{2\gamma_2}\eta) - w(\zeta) \# \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1 - \frac{\gamma_a}{2\gamma_2})\ \eta = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\gamma_b}{\gamma_2}\eta$$

De sorte que J_3 et J'_3 sont au maximum de l'ordre de $\frac{1}{\Delta\omega_D^2\gamma_2}$. Lorsque la largeur homogène est très faible devant $\Delta\omega_D$ on pourra donc ne retenir que les intégrales J'_1 et J_2 correspondant aux susceptibilités : $\chi^{(3)}(-\omega-\omega+\omega,+\vec{k}+\vec{k}-\vec{k})$ pour la saturation propre,

et $\chi^{(3)}(-\omega+\omega-\omega,+\vec{k}+\vec{k}-\vec{k})$ pour le pic d'absorption saturée.

Pour mieux saisir l'origine des différences d'ordres de grandeurs de ces intégrales, il est intéressant d'expliciter l'amplitude et la phase dans les formes de Lorentz complexes :

$$\mathcal{L}(-\omega,+\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\gamma_2^2 + (\omega-\omega_o-\vec{k}.\vec{v})^2}} \exp i \operatorname{arctg}\left(\frac{\omega-\omega_o-\vec{k}.\vec{v}}{\gamma_2}\right)$$

Pour J_1 et J_1' la sommation sur les vitesses porte respectivement sur les produits :

$$\mathcal{L}(-\omega,+\vec{k})\mathcal{L}(-\omega,+\vec{k}) = \frac{1}{\gamma_2^2 + (\omega-\omega_o-\vec{k}.\vec{v})^2} \exp 2 i \operatorname{arctg}\left(\frac{\omega-\omega_o-\vec{k}.\vec{v}}{\gamma_2}\right)$$

$$\mathcal{L}(-\omega,+\vec{k})\mathcal{L}^*(-\omega,+\vec{k}) = \frac{1}{\gamma_2^2 + (\omega-\omega_o-\vec{k}.\vec{v})^2}$$

Il y a compensation des déphasages Doppler pour J_1' et addition dans le cas de J_1. Ceci explique que l'intégrale J_1' soit très supérieure à J_1 lorsque $\Delta\omega_D/\gamma_2$ est très supérieur à un. Une argumentation analogue peut être utilisée pour les autres intégrales.

ANNEXE VII

TRANSFORMEES DE FOURIER DES MODES PROPRES D'UN LASER

Pour le calcul des formes de raies du Chapitre III, nous avons besoin de la transformée de Fourier $U(\vec{k})$ des modes propres $U(\vec{r})$ donnés par la formule (II.18) du Chapitre II. Le calcul de cette transformée de Fourier paraissant a priori délicat, nous avons préféré procéder à une recherche directe des fonctions $U(\vec{k})$ à partir desquelles nous verrons qu'il est facile de retrouver les fonctions $U(\vec{r})$.

Les fonctions $U(\vec{k})$ sont définies par :

$$U(\vec{r}) = \int U(\vec{k})\, \delta\left(|k| - \left|\frac{\omega}{c}\right|\right) \exp i\, \vec{k}.\vec{r}\, d\vec{k} \qquad \text{(A-VII.1)}$$

où la distribution de Dirac exprime que chaque composante de Fourier satisfait l'équation de propagation pour le champ électromagnétique :

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} = \frac{1}{\lambda\!\!\!^-{}^2} \qquad \text{(A-VII.2)}$$

Après intégration sur k_z, (A-VII.1) devient :

$$U(\vec{r}) = \int U(k_x,k_y) \exp i \left\{\left[\frac{1}{\lambda\!\!\!^-{}^2} - (k_x^2+k_y^2)\right]^{\frac{1}{2}} z + k_x x + k_y y\right\} dk_x\, dk_y \qquad \text{(A-VII.3)}$$

Pour un laser d'axe Oz on pourra supposer k_x et k_y très inférieurs à $1/\lambda\!\!\!^-$ et écrire :

$$\left[\frac{1}{\lambda\!\!\!^-{}^2} - (k_x^2 + k_y^2)\right]^{\frac{1}{2}} \# \frac{1}{\lambda\!\!\!^-} - \lambda\!\!\!^- \frac{k_x^2 + k_y^2}{2} \qquad \text{(A-VII.4)}$$

En coordonnées rectangulaires on cherchera une solution à variables séparées :

$$U(\vec{r}) = \left[\int U_x(k_x)\exp\left\{-i\lambda \frac{k_x^2}{2} z + ik_x x\right\}dk_x\right] .$$

$$\left[\int U_y(k_y)\exp\left\{-i\lambda \frac{k_y^2}{2} z + i k_y y\right\}dk_y\right]\exp \frac{i}{\lambda} z \qquad \text{(A-VII.5)}$$

Sur l'expression (A-VII.3) nous voyons que $U(k_x,k_y)$ est la transformée de Fourier de $U(x,y,o)$. D'après la formule (II.18), $U(x,y,o)$ est le produit de polynômes d'HERMITE par une fonction de GAUSS. Or les polynômes d'HERMITE H_n multipliés par une fonction de GAUSS constituent une base complète normée de fonctions qui sont leurs propres transformées de Fourier :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(a\xi)e^{-\xi^2}\, e^{i\sqrt{2}\,\beta\,\xi}\, d\xi = i^n\, \pi^{\frac{1}{2}}(a^2-1)^{\frac{n}{2}}\, e^{-\frac{1}{2}\beta^2}\, H_n\left[\frac{a\beta}{\sqrt{2}(a^2-1)^{\frac{1}{2}}}\right]$$

(A-VII.6)

On choisira donc pour fonctions $U_x(k_x)$(ou $U_y(k_y)$), les fonctions:

$$U(k_x) = C_n\, H_n\left(\frac{k_x}{\Delta}\right)\exp\left(-\frac{k_x^2}{2\Delta^2}\right) \qquad \text{(A-VII.7)}$$

où C est une constante de normation.

$U(\vec{r})$ s'écrira :

$$U_{nm}(\vec{r}) = C_n\, C_m \left[\int H_n\left(\frac{k_x}{\Delta}\right)\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\Delta^2} + i\lambda z\right)k_x^2 + ik_x\, x\right] dk_x\right] .$$

$$\left[\int H_m\left(\frac{k_y}{\Delta}\right)\exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\Delta^2} + i\lambda\, z\right)k_y^2 + i\, k_y\, y\right\}dk_y\right]\exp i\, k\, z$$

(A-VII.8)

Pour calculer (A-VII.8) nous utiliserons (A-VII.6) avec pour variables ξ et β :

$$\xi = L^{-\frac{1}{2}} \frac{k_x}{\sqrt{2\Delta}} \qquad\qquad \beta = \Delta L^{\frac{1}{2}} x$$

où on a posé :

$$L^{-1}(z) = (1 + i\lambda\!\!\!{}^{-} \Delta^2 z) \tag{A-VII.9}$$

Le paramètre a est alors déterminé par :

$$a \xi = \frac{k_x}{\Delta}$$

d'où :

$$a = \sqrt{2}\, L^{\frac{1}{2}}$$

On obtient :

$$\int H_n\left(\frac{k_x}{\Delta}\right) \exp\left\{-\left(L^{-1} \frac{k_x^2}{2\Delta^2}\right) + i k_x x\right\} dk_x =$$

$$i^n \pi^{\frac{1}{2}} \sqrt{2}\, \Delta L^{\frac{1}{2}} \left(.\frac{L}{L^*}\right)^{n/2} e^{-L \frac{x^2}{2} \Delta^2} H_n(\Delta \sqrt{LL^*}x)$$

d'où :

$$U_{nm}(\vec{r}) = (i^{(n+m)}2\pi \quad C_n C_m)\Delta^2 L(\frac{L}{L^*})^{\frac{n+m}{2}} e^{-L \frac{x^2+y^2}{2} \cdot \Delta^2}$$

$$H_n (\Delta \sqrt{LL^*}x) \; H_m (\Delta \sqrt{LL^*}\, y)$$

$$= 2\pi i^{(n+m)} C_n C_m \Delta^2 \sqrt{LL^*} \left(\sqrt{\frac{L}{L^*}}\right)^{n+m+1} e^{-L \frac{x^2+y^2}{2} \Delta^2}$$

$$H_m(\Delta \sqrt{LL^*}x) \; H_m (\Delta \sqrt{LL^*}\, y) \qquad \text{(A-VII.10)}$$

Pour retrouver l'expression (II.18), il suffit de poser :

$$\Delta \, . \, (\frac{w_o}{\sqrt{2}}) = 1$$

On obtient alors pour la forme de Lorentz $L(z)$ l'expression :

$$L(z) = \frac{1}{1+i \, \frac{\lambda z}{\pi w_o^2}} \qquad \text{(A-VII.11)}$$

Nous poserons encore pour les parties réelle et imaginaire de L :

$$(\frac{w_o}{w})^2 = \text{Re } L(z) \qquad \text{et} \qquad - \frac{k \, w_o^2}{2R} = \text{Im } L(z)$$

Ce qui nous restitue les lois de variation de w et R :

$$w^2(z) = w_o^2\left[1+ \left(\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}\right)^2\right] \quad \text{et} \quad R(z) = z\left[1+ \left(\frac{\pi w_o^2}{\lambda z}\right)^2\right]$$

Les inverses de la surface du faisceau et du rayon de courbure ont donc respectivement les allures de courbes d'absorption et de dispersion en fonction de z :

$$\left(\frac{w_o}{w}\right)^2 - i\,\frac{kw_o^2}{2R} = L(z)$$

$\sqrt{LL^*}$ est l'amplitude de la forme de Lorentz complexe L :

$$\sqrt{LL^*} = \frac{1}{\sqrt{1+i\,\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}}} = \frac{w_o}{w} \qquad \text{(A-VII.11)}$$

$\sqrt{\frac{L}{L^*}}$ est lié à la phase $\varphi = \operatorname{arctg}\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}$ par :

$$\sqrt{\frac{L}{L^*}} = \frac{\sqrt{1-i\,\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}}}{\sqrt{1+i\,\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}}} = \frac{1-i\,\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}}{\sqrt{1+\left(\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}\right)^2}} = \exp\left(-i\operatorname{arctg}\frac{\lambda z}{\pi w_o^2}\right) \qquad \text{(A-VII.12)}$$

où on a utilisé l'identité :

$$\frac{1-i\,\mathrm{tg}\varphi}{\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\varphi}} \equiv e^{-i\varphi}$$

En portant ces expressions dans (A-VII.10) nous retrouvons l'expression (II.18) conjuguée et à un coefficient près. De sorte que les fonctions $U(\vec{k})$ s'écrivent :

$$U_{nm}(\vec{k}) = C_n C_m H_n\left(\frac{k_x}{\Delta}\right) H_m\left(\frac{k_y}{\Delta}\right) \exp\left\{-\left(\frac{1}{\Delta^2} - i\lambda z\right)\frac{k_x^2+k_y^2}{2}\right\} \exp -ikz \qquad \text{(A-VII.13)}$$

Les coefficients C_n et C_m seront fixés par la condition de normation :

$$\int U_{nm} \, U^*_{nm} \, d\,k_x \, dk_y = 1$$

soit en utilisant $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) \; H_n^2(x) dx = 2^n \; n! \sqrt{\pi}$

$$C_m \cdot C_n = \frac{1}{\Delta \sqrt{2^{n+m} \; n! \; m! \pi}}$$

BIBLIOGRAPHIE

[1] R.H. DICKE, The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines.
Physical Review, 89, n°2, 472-473 (January 1953).

[2] G.I. PETERS et L. ALLEN, Amplified spontaneous emission.
J. Phys. A, 4, 238-239 (1971).

[3] N.G. BASOV et V.S. LETOKHOV, Optical frequency standards.
Soviet Physics Uspekhi, 11, n°6, 855-880 (Mai 1969).

[4] S. EZEKIEL et R. WEISS, Laser-induced fluorescence in a molecular beam of iodine.
Phys. Rev. Lett., 20, 91 (1968).

[5] W.E. LAMB, Jr., Theory of an optical maser.
Phys. Rev., 134, n°6 A, 1429-1450 (Juin 1964).

[6] C.C. COSTAIN, The use of saturation dip absorption in microwave spectroscopy and in microwave frequency stabilization.
Can. J. Physics, 47, n°21, 2431-2433 (1969).

[7] R.A. McFARLANE, W.R. BENNETT, Jr., W.E. LAMB, Jr., Single mode tuning dip in the power output of an He-Ne optical maser.
Appl. Phys. Lett., 2, n°10, 189 (1963).

A. SZÖKE, A. JAVAN, Isotope shift and saturation behavior of the 1.15-μ transition of Ne.
Phys. Rev. Lett., 10, n°12, 521 (1963).

[8] C. BORDÉ et L. HENRY, Stabilisation d'un laser à gaz carbonique et observation du phénomène de "Lamb dip" pour les transitions laser vers 10 μ.
C.R. Acad. Sc., Paris, 265, 1251-1254 (Novembre 1967).

[9] K. SHIMODA et A. JAVAN, Stabilization of the He-Ne maser on the atomic line center.
J. of Applied Physics, 36, n°3, 718-726 (Mars 1965).

[10] P.H. LEE, M.L. SKOLNICK, Saturated neon absorption inside a 6238-Å laser.
Appl. Phys. Lett., 10, n°11, 303-305 (Juin 1967).

[11] J.L. HALL, The laser absolute wavelength standard problem.
I.E.E.E. J. Quantum Electron. QE-4, n°10, 638-641 (Oct. 1968).

R.L. BARGER, J.L. HALL, Pressure shift and broadening of methane line at 3.39 μ studied by laser-saturated molecular absorption.
Phys. Rev. Lett., 22, n°1, 4-8 (Janvier 1969).

[12] G.R. HANES et C.E. DAHLSTROM, Iodine hyperfine structure observed in saturated absorption at 633 nm.
Appl. Phys. Lett., 14, n°11, 362-364 (Juin 1969).

J.D. KNOX et Y.H. PAO, Absorption profiles and inverted Lamb dips of I_2 vapor at 633 nm as studied with a He-Ne laser.
Appl. Phys. Lett., 16, n°3, 129-131 (Février 1970).

J.D. KNOX et Y.H. PAO, High resolution saturation spectra of the iodine isotope I_2^{129} in the 633 nm wavelength region.
Appl. Phys. Lett., 18, n°8, 360-362 (Avril 1971).

T.W. HÄNSCH, M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW, Complete hyperfine structure of a molecular iodine line.
Phys. Rev. Lett., 26, 946-949 (Avril 1971).

M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW, Hyperfine interaction in molecular iodine.
Physical Review, A-6, n°1, 10-20 (Juillet 1972).

[13] P. RABINOWITZ, R. KELLER, J.T. LATOURRETTE, "Lamb dip" spectroscopy applied to SF_6 .
Appl. Phys. Lett., 14, n°12, 376-378 (Juin 1969).

F. SHIMIZU, Absorption of CO_2 laser lines by SF_6 .
Appl. Phys. Lett., 14, n°12, 378-380 (Juin 1969).

N.G. BASOV, I.N. KOMPANETS, O.N. KOMPANETS, V.S. LETOKHOV et V.V. NIKITIN, Narrow resonances in the saturation of absorption of SF_6 by CO_2 laser emission.
JETP Letters, 9, n°10, 345-347 (1969).

[14] C. BORDÉ, Spectroscopie d'absorption saturée de diverses molécules au moyen des lasers à gaz carbonique et à protoxyde d'azote.
C.R. Acad. Sc. Paris, 271, 371-374 (Août 1970).

[15] R.L. BARGER et J.L. HALL, Use of laser-saturated absorption of methane for laser frequency stabilization. Proceedings of the 23 rd Annual Symposium on frequency control, Fort Monmouth, New-Jersey, 6-8 Mai 1969, p.306.

[16] V. DANEU, D. SOKOLOFF, A. SANCHEZ et A. JAVAN, Extension of laser harmonic-frequency mixing techniques into the 9 μ region with an infrared metal-metal point-contact diode.
Appl. Phys. Lett., 15, n°12, 398-401 (Décembre 1969).

[17] D.R. SOKOLOFF, A. SANCHEZ, R.M. OSGOOD et A. JAVAN, Extension of laser harmonic frequency mixing into the 5 μ region.
Appl. Phys. Lett., 17, 257 (1970).

[18] K.M. EVENSON, G.W. DAY, J.S. WELLS et L.O. MULLEN, Extension of absolute frequency measurements to the cw He-Ne laser at 88 THz (3.39 μ).
Appl. Phys. Lett., 20, n°3, 133-134 (Février 1972).

[19] H.J. GERRITSEN, Tuned-laser spectroscopy of organic vapors. Physics of Quantum Electronics, p. 581-590, Ed. by Kelley, Lax, Tannenwald, Mc GRAW-HILL, 1966.

[20] K. UEHARA, T. SHIMIZU et K. SHIMODA, High-resolution Stark spectroscopy of molecules by infrared and far-infrared masers. I.E.E.E. J. of Quantum Electron. QE-4, n°11, 728-732 (Novembre 1968).

F. SHIMIZU, Stark spectroscopy of NH_3 ν_2 band by 10 μ CO_2 and N_2O lasers.
J. Chem. Phys., 52, n°7, 3572-3576 (Avril 1970).

[21] P. GIACOMO, Longueur d'onde du laser asservi sur le méthane rapportée à la longueur d'onde étalon de la définition du mètre. 4ème Conférence internationale sur les masses atomiques et constantes fondamentales, National Physical Laboratory, Teddington, Angleterre, 1971.
R.L. BARGER, même conférence.

[22] M.A. POLLACK, T.J. BRIDGES, A.R. STRNAD, Central tuning dip in a submillimeter molecular laser.
Appl. Phys. Lett., 10, n°6, 182 (1967).

[23] C.K.N. PATEL,
CW High power N_2-CO_2 laser.
Appl. Phys. Lett., 7, 15 (1965).

C.K.N. PATEL, Selective excitation through vibrational energy transfer and optical maser action in N_2-CO_2.
Phys. Rev. Lett., 13, 617 (1964).

C.K.N. PATEL, Continuous-wave laser action on vibrational-rotational transitions of CO_2
Phys. Rev., 136, A 1187 (1964).

[24] N. LEGAY-SOMMAIRE, L. HENRY et F. LEGAY, Réalisation d'un laser utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé (CO, CO_2 et N_2O).
C.R. Acad. Sc. Paris, 260 B, 3339 (1965).

[25] G. MOELLER et J.D. RIGDEN, High-power laser action in CO_2-He mixtures.
Appl. Phys. Lett., 7, 274-276 (Novembre 1965).

[26] M. FOURRIER, M. REDON, A. VAN LERBERGHE et C. BORDE, Expérience de double irradiation de l'ammoniac par rayonnements infrarouge et hertzien.
Rev. de Phys. Appl., 6, 263 (Juin 1971).

[27] D.E.S. Bernard MONNIER, Décembre 1967, Paris.

R.C. MILLIKAN, Vibrational fluorescence of carbon monoxide.
J. Chem. Phys., 38, 2855 (1963).

[28] C. ROSSETTI, C. MAYER, P. PINSON et P. BARCHEWITZ, Modes longitudinaux d'une cavité laser à CO_2 . Applications.
C.R. Acad. Sc. Paris, 264 B, 452 (Février 1967).

[29] P. VAUTIER, J. COESTER et P. BARCHEWITZ, Interprétations des creusements observables dans le profil des raies du laser CO_2 .
C.R. Acad. Sc. Paris, 269 B, 1134 (Décembre 1969).

[30] R.L. FORK, M.A. POLLACK, Mode competition and collision effects in gaseous optical masers.
Phys. Review, 139, n°5 A, 1408-1414 (Août 1965).

[31] C. BORDÉ et L. HENRY, Study of the Lamb dip and of rotational competition in a carbon dioxide laser.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-4, 874-880(Novembre 1968).
Erratum, QE-6, 81 (1970).

[32] C. FREED et A. JAVAN, Standing wave saturation resonances in the CO_2 10.6 μ transitions observed in a low-pressure room-temperature absorber gas.
Appl. Phys. Lett., 17, n°2, 53-56 (Juillet 1970).

[33] C. BORDÉ, Proceedings of the 6th International Conference on Quantum Electronics, Kyoto 1970.

[34] B. BÖLGER et J.C. DIELS, Photon echos in CS vapor.
Physics Letters, 28 A, 401-402 (Décembre 1968).

N.A. KURNIT, I.D. ABELLA et S.R. HARTMANN, Observation of a photon echo.
Phys. Rev. Lett., 13, 567-568 (Novembre 1964).

N.A. KURNIT, I.D. ABELLA et S.R. HARTMANN, Photon echoes.
Phys. Review, 141, 391-406 (Janvier 1966).

C.K.N. PATEL et R.E. SLUSHER, Photon echoes in gases.
Phys. Rev. Lett., 20, 1087-1089 (1968).

[35] C.L. TANG et H. STATZ, Optical analog of the transient nutation effect.
Appl. Phys. Lett., 10, 145-147 (Mars 1967).

G.B. HOCKER et C.L. TANG, Observation of the optical transient nutation effect.
Phys. Rev. Lett., 21, n°9, 591-594 (Août 1968).

[36] E.B. TREACY, Adiabatic inversion with light pulses.
Phys. Lett., 27 A, 421-422 (1968).

E.B. TREACY, Chirped optical pulses.
Annals of the New York Academy of Sciences, 168, art.3, 400-418 (Février 1970).

[37] S.L. McCALL et E.L. HAHN, Self-induced transparency by pulsed coherent light.
Phys. Rev. Lett., 18, n°21, 908-911 (Mai 1967).

C.K.N. PATEL, R.E. SLUSHER, Self-induced transparency in gases.
Phys. Rev. Lett., 19, n°18, 1019-1022 (Octobre 1967).

[38] E.T. JAYNES et F.W. CUMMINGS, Comparison of Quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser.
Proceedings of the IEEE, 51, 89-109 (Janvier 1963).

C.R. STROUD, Jr. et E.T. JAYNES, Long term solution in semiclassical radiation theory.
Phys. Rev., 1, n°1, 106-121 (Janvier 1970).

M.D. CRISP et E.T. JAYNES, Radiative effects in semiclassical theory.
Phys. Rev., 179, n°5, 1253-1261 (Mars 1969).

[39] I.I. RABI, Space quantization in a gyrating magnetic field.
Phys. Rev., 51, 652 (1937).

[40] M.S. FELD, A. JAVAN et P.H. LEE, Strong mode coupling induced in a gas laser by an intracavity saturable absorbing medium.
Appl. Phys. Lett., 13, n°12, 424-427 (Décembre 1968).

[41] M.J. KLEIN et P.H.E. MEIJER, Principle of minimum entropy production.
Phys. Rev., 96, n°2, 250-255 (Octobre 1954)

[42] E.M. PURCELL, H.C. TORREY et R.V. POUND,

Phys. Rev., 69, 37 (1946).

[43] B. BLEANEY, R.P. PENROSE, Pressure Broadening of the inversion spectrum of ammonia.
Proceedings Phys. Soc., 60, 83 (1948).

[44] C.P. CHRISTENSEN, C. FREED et H.A. HAUS, Gain saturation and diffusion in CO_2 lasers.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-5, n°6, 276-283(Juin 1969)

[45] C. BORDÉ, A. HENRY et L. HENRY, Emission du gaz ammoniac excité par le rayonnement d'un laser à gaz carbonique.
C.R. Acad. Sc. Paris, 262, 1389-1390 (Mai 1966).

C. BORDÉ, A. HENRY et L. HENRY, Comportement de différents gaz soumis au rayonnement d'un laser à gaz carbonique.
C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 619-620 (Août 1966).

C. COHEN, C. BORDÉ et L. HENRY, Action d'un laser à gaz carbonique sur différents hydrocarbures gazeux insaturés.
C.R. Acad. Sc. Paris, 265, 267-269 (Juillet 1967).

[46] O.R. WOOD, P.L. GORDON, S.E. SCHWARZ, Saturation of infrared absorption in gaseous molecular systems.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-5, n°10, 502-513 (Octobre 1969).

[47] Thèse Lucien DOYENNETTE, Paris, Novembre 1968 (A.C.2702).

[48] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption.
Phys. Rev., 73, n°7, 679-712 (Avril 1948).

[49] W.R. BENNETT, Jr., Mole burning effects in a He-Ne optical maser.
Phys. Rev., 126, 580-593 (Avril 1962).

W.R. BENNETT, Jr., Relaxation Mechanisms, dissociative excitation transfer and Mode Putting effects in gas lasers.
Comptes Rendus de la 3ème Conférence internationale d'électronique quantique.
Dunod, p.441-458, Paris 1964.

[50] A. ASHKIN, Atomic-beam deflection by resonance radiation pressure.
Phys. Rev. Lett., 25, n°19, 1321-1324 (Novembre 1970).

[51] B.H. ARMSTRONG, Spectrum line profiles : the Voigt function.
J.Q.S.R.T., 7, n°1, 61-68 (Janvier 1967).

[52] S. WINSBERG, Power dip at line center of gaseous lasers.
Appl. Optics, 2, n°8, 869-871 (Août 1963).

[53] P.W. SMITH, The output power of a 6328 Å He-Ne gas laser.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-2, n°3, 62-68 (Mars 1966).

P.W. SMITH, Linewidth and saturation parameters for the 6328 Å transition in a He-Ne laser.
J. of Applied Physics, 37, n°5, 2089-2093 (Avril 1966).

[54] A. SZÖKE, A. JAVAN, Effects of collisions on saturation behavior of the 1.15 μ transition of Ne studied with He-Ne laser.
Phys. Rev., 145, n°1, 137-147 (Mai 1966).

[55] P.W. SMITH et T. HÄNSCH, Cross-relaxation effects in the saturation of the 6328 Å neon laser line.
Phys. Rev. Lett., 26, 740-743 (Mars 1971).

[56] T. KAN et G.J. WOLGA, Influence of collisions on radiative saturation and Lamb dip formation in CO_2 molecular lasers.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-7, n°4, 141-149(Avril 1971)

[57] P.W. ANDERSON, J.D. TALMAN, Pressure broadening of spectral lines at general pressures.
Proc. of Conf. on broadening of spectral lines, 29-61 (Juillet 1956).(Conférence on the bredth of spectral lines, University of Pittsburgh, Septembre 1955).

[58] M. MIZUSHIMA, Velocity distribution in spectral line shape.
J.Q.S.R.T., 7, n°3, 505-515 (Mai 1967).

[59] S.G. RAUTIAN, The effect of collisions on spectral characteristics of gas lasers.
Soviet Physics Uspekhi, 24, n°4, 788-796 (Avril 1967).

S. RAUTIAN, I. SOBEL'MAN, The theory of Doppler and impact broadening of spectral lines and pressure effects on the power output of a gas laser.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-2, n°9, 446 (1966).

S.G. RAUTIAN et I. SOBEL'MAN, The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines.
Soviet Physics Uspekhi, 9, n°5, 701-716 (Avril 1967).

[60] N.F. RAMSEY, A molecular beam resonance method with separated oscillating fields.
Phys. Rev., 78, 695-699 (Juin 1950).

[61] A.P. KOL'CHENKO, S.G. RAUTIAN et R.I. SOKOLOVSKII, Interaction of an atom with a strong electromagnetic field with the recoil effect taken into consideration.
Soviet Physics J.E.T.P., 28, n°5, 986-990 (Mai 1969).

[62] P.L. KAPITZA et P.A.M. DIRAC, The reflection of electrons from standing light waves.
Proc. Cambridge, Phil. Soc., 29, 297-300 (1933).

L.S. BARTELL, H.B. THOMPSON et R.R. ROSKOS, Observation of stimulated Compton scattering of electrons by laser beam.
Phys. Rev. Lett., 14, 851 (Mai 1965).

[63] J.F. WARD, Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory.
Rev. of Mod. Phys., 37, 1 (1965).

[64] L. ROSENFELD, Theory of electrons.
Dover Publications, Inc., New York 1965.

L. LANDAU et E. LIFCHITZ, Electrodynamique des milieux continus.
Editions Mir, Moscou 1969.

[65] D. GABOR, Theory of communication.
J. Inst. Electr. Engrs., 93, 429-457 (1946).

[66] J.C. SLATER, Microwave electronics.
Van Nostrand, 6ème édition, 1963.

[67] A.G. FOX, T. LI, Resonant modes in a maser interferometer.
Bell syst. Techn. J., 40, 453-488 (Mars 1961).

[68] G.D. BOYD, H. KOGELNIK, Generalized confocal resonator theory.
Bell syst. Techn. J., 41, 1347-1369 (Juillet 1962).

[69] H. KOGELNIK et T. LI, Lasers beams and resonators.
Appl. Optics, 5, n°10, 1550-1567 (Octobre 1966).

[70] A.L. WAKSBERG, Stabilization of a CO_2 laser using a three-mirror laser system.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-4, n°9, 532-533 (Septembre 1968).

[71] H. KOGELNIK et C.K.N. PATEL, Mode suppression and single frequency operation in gaseous optical masers.
Proc. of the IRE,

[72] J.B. GERARDO, J.T. VERDEYEN, The laser interferometer : application to plasma diagnostics.
Proc. I.E.E.E., 52, 690-697 (Juin 1964).

[73] R. KUBO, Statistical-Mechanical theory of irreversible processes.
J. of the Phys. Society of Japan, 12, 570-586 (Juin 1957).

R. KUBO, K. TOMITA, A general theory of magnetic resonance absorption.
J. of the Phys. Society of Japan, 9, n°6, 888-919 (Décembre 1954).

[74] P.N. BUTCHER, Nonlinear optical phenomena.
Ohio State University engineering publications (1965).

R.L. PETERSON, Formal theory of nonlinear response.
Rev. Mod. Phys., 39, n°1, 69-77 (Janvier 1967).

[75] R. KARPLUS, J. SCHWINGER, A note on saturation in microwave spectroscopy.
Phys. Rev., 73, n°9, 1020-1026 (Mai 1948).

[76] B.J. FELDMAN et M.S. FELD, Theory of a high-intensity gas laser.
Phys. Rev. A, 1, n°5, 1375-1396 (Mai 1970).

[77] A. MESSIAH, Mécanique Quantique.
Dunod, Paris 1962, Tome 1, p. 282.

[78] W.E. LAMB, Jr., Theory of optical maser oscillators.
Quantum Electronics and Coherent light, éditeur C.H. TOWNES et P.A. MILES (Academic Press Inc., New York, 1964)p.78-110.

[79] N. BLOEMBERGEN et Y.R. SHEN, Quantum-theoretical comparison of nonlinear susceptibilities in parametric media, lasers, and Raman lasers.
Phys. Rev., 133, A 37, A 49 (1964).

[80] M. DUMONT, Théorie du pompage optique avec un laser. Etude expérimentale dans le cas du néon, de la réponse linéaire et de quelques effets de saturation.
Thèse, Paris 1971 (Microfilm C.N.R.S., A.O. 5608).

[81] A.D. WHITE, Frequency stabilization of gas lasers.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-1, 349-357 (Novembre 1965).

A.D. WHITE, Gas-laser frequency stabilization.
Microwaves, p. 51-61 (Janvier 1967).

[82] T. KAN, H.T. POWELL, G.J. WOLGA, Observation of the central tuning dip in N_2O and CO_2 molecular lasers.
International electron devices meeting in Washington(1968).

[83] C. FREED et H.A. HAUS, Lamb dip un sealed-off CO lasers.
Proc. of the VIIth International Quantum Electronics Conference, Montreal 1972.

[84] R.G. BREWER, M.J. KELLY et A. JAVAN, Precision infrared Stark spectra of $^{14}NH_2D$ using Lamb dip.
Phys. Rev. Lett., 23, n°11, 559-563 (Septembre 1969).

M.J. KELLY, R.E. FRANCKE et M.S. FELD, Rotational-Vibrational Spectroscopy of NH_2D using high-resolution laser techniques.
J. Chem. Phys., 53, n°7, 2979-2980 (1970)

R.G. BREWER et J.D. SWALEN, Analysis of laser spectroscopy of ammonia.
J. Chem. Phys., 52, n°5, 2774-2775 (Mars 1970).

[85] T.Y. CHANG et C.H. WANG, P.K. CHEO, Passive Q-switching of the CO_2 laser by CH_3F and PF_5 gases.
Applied Physics Lett., 15, n°6, 157-159 (Septembre 1969).

[86] S. MARCUS, Two saturable absorbers for extending the wavelength limits of a passively Q-switched CO_2 laser.
Applied Physics Lett., 15, n°7, 217-219 (Octobre 1969).

[87] J.S. GARING, H.H. NIELSEN et K.N. RAO, The low-frequency vibration-rotation bands of the ammonia molecule.
J. Mol. Spectros., 3, 496-527 (1959).

[88] F. RUSSELL PETERSEN, B.L. DANIELSON, Laser saturated molecular absorption in SiF_4.
Bull. Am. Phys. Soc., 15, 11, 1324 (Novembre 1970).

[89] M. FOURRIER, A. VAN LERBERGHE et M. REDON, Mise en évidence par détection microonde de la saturation de l'absorption de la transition de vibration-rotation aQ(8,7) de l'ammoniac.
C.R. Acad. Sc. Paris, 273 B, 816 (Novembre 1971).

[90] A.C. LUNTZ et R.G. BREWER, Precision Stark Spectroscopy of CH_4 by nonlinear laser absorption.
J. Chem. Phys., 54, n°8, 3641-3642 (1971).

M. OUHAYOUN et C. BORDÉ, Etude de l'effet Stark sur une transition de vibration-rotation de l'ammoniac par spectroscopie d'absorption saturée.
C.R. Acad. Sc. Paris, 274 B, 411-414 (Février 1972).

E.E. UZGIRIS, J.L. HALL et R.L. BARGER, Precision infrared Zeeman spectra of CH_4 studied by laser-saturated absorption.
Phys. Rev. Lett., 26, n°6, 289

[91] E.D. HINKLEY, High resolution infrared spectroscopy with a tunable diode laser.
Appl. Phys. Lett., 16, n°9, 351-354 (Mai 1970).

[92] S. CHANDRASEKHAR, Radiative transfer.
Dover publications, Inc., New York 1960.

[93] G. BRUHAT, Thermodynamique, Masson, Paris 1962.
5ème édition, p. 666.

[94] C.V. HEER, R.A. SETTLES, J.R. BUPP, Averaging of products of Lorentzian line shapes over thermal velocities.
I.E.E.E. J. of Quantum Electron., QE-4, 468-469 (Juillet 1968).

[95] C. BORDÉ, Application of the complex Poynting vector to the study of optical resonators.
Theses of All-Union Symposium on Physics of gas lasers (Juin 1969), Novosibirsk, p. 109.

[96] J.C. SLATER, Microwave transmission, Dover publications, New York 1942.

Ce travail de recherche a été poursuivi au laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris de 1966 à 1971. Je dois d'avoir pu l'entreprendre et de l'avoir mené à son terme à l'accueil et aux conseils éclairés de Monsieur G.AMAT Professeur à l'Université de Paris VI. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Je prie Monsieur P. GIACOMO Professeur à l'Université de Caen et Monsieur J.C. LEHMANN Professeur à l'Université de Paris VI d'accepter l'expression de ma très vive gratitude pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à cette étude.

Je remercie vivement Monsieur B. DECOMPS Maître de Conférences à l'Université de Paris-Nord pour les critiques judicieuses qu'il m'a apportées dans la mise au point du manuscrit et pour ses sympathiques encouragements.

Mes remerciements vont également à tous les chercheurs qui m'ont permis de progresser par de fructueuses discussions : Mademoiselle N.A. SCOTT, Messieurs C. CAMY-PEYRET, J.M. FLAUD, J. BORDÉ, et tout particulièrement Monsieur M. DUMONT en qui j'ai trouvé un précieux interlocuteur.

Je ne saurais oublier Messieurs M. OUHAYOUN et A. VANLERBERGHE pour le soutien que m'a apporté leur collaboration ces dernières années. Je tiens à les assurer ici de mon amicale sympathie.

Enfin je suis reconnaissant à tous ceux qui par leurs compétences en Optique, Mécanique, Soufflage de verre, Electronique, m'ont apporté leurs concours, ainsi qu'aux secrétaires qui ont assuré avec gentillesse la tâche ingrate de la frappe.